Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés

Chahinez Benbayer

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université d'Oran Es-Senia
Faculté des Sciences Exactes et Appliquées
Département de Chimie
Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée

T H E S E

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en Chimie Organique

Option : *Chimie Moléculaire et Biomoléculaire*

Présentée par :

Melle. BENBAYER Chahinez

THEME

NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE ET DE SURFACTANTS POLYMERISABLES (SURFMERS) SYNTHESE ET PROPRIETES

Thèse soutenue le **27 mai 2014** devant la commission :

M. Okacha Yebdri	Professeur, U. d'Oran Es-Senia	**Président**
M. Abdelhamid Elaissari	Directeur de recherche CNRS Université Claude Bernard Lyon 1	**Examinateur**
Mme. Aicha Derdour	Professeur, USTO	**Invité**
M. Thierry Darmanin	MC-HDR, U. de Nice Sophia Antipolis	**Examinateur**
Mme. Rachida Hamacha	Professeur, U. d'Oran Es-Senia	**Examinateur**
Mme. Salima Saïdi-Besbes	Professeur, U. d'Oran Es-Senia	**Directeur de thèse**
M. Frédéric Guittard	Professeur, U. de Nice Sophia Antipolis	**Directeur de thèse**

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences

Ecole Doctorale en Sciences Fondamentales et Appliquées (ED.SFA)

T H E S E

Pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis
Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par
Chahinez BENBAYER

TITRE

NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE ET DE SURFACTANTS POLYMERISABLES (SURFMERS) SYNTHESE ET PROPRIETES

Thèse dirigée par *Frédéric GUITTARD et Salima SAIDI*
soutenue le 27 mai 2014

Jury :

M. Okacha Yebdri	Professeur, U. d'Oran Es-Senia	**Président**
M. Abdelhamid Elaissari	Directeur de recherche CNRS Université Claude Bernard Lyon 1	**Rapporteur**
Mme. Aicha Derdour	Professeur, USTO	**Rapporteur**
M. Thierry Darmanin	MC-HDR, U. de Nice Sophia Antipolis	**Examinateur**
Mme. Rachida Hamacha	Professeur, U. d'Oran Es-Senia	**Examinateur**
Mme. Salima Saïdi-Besbes	Professeur, U. d'Oran Es-Senia	**Directeur de thèse**
M. Frédéric Guittard	Professeur, U. de Nice Sophia Antipolis	**Directeur de thèse**

AVANT PROPOS

Je dédie ce Mémoire

A :

Mes chers parents Naima & Mohamed

Mes frères Djelloul Adel & Mejdi

Tous mes amis

Et tous ceux qui me sont chers

Remerciements

C'est au sein du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée du département de chimie - Université d'Oran Es-Senia dirigé par Mme le professeur S. SAIDI-BESBES et au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC)- Equipe surface et interface à l'Université de Nice Sophia Antipolis & CNRS (co-tutelle internationale) dirigée par M. le professeur F. GUITTARD que les travaux de recherche de mon mémoire de doctorat ont été réalisés sous la direction du Pr F. GUITTARD et Pr S.Saïdi-Besbes .

Je voudrai tout d'abord, remercier **Mme. S SAIDI-BESBES,** Professeur à l'université d'Oran Es-Senia qui a spontanément accepté de diriger et de suivre mes travaux de recherche qui ont permis la concrétisation de ce mémoire. Je ne saurais comment lui exprimer profondément ma reconnaissance pour sa disponibilité généreuse, la mise à ma disposition de sa documentation, sa pugnacité à m'inciter d'avantage dans mes recherches et de son amour passionnel de la chimie qu'elle a réussi à m'insuffler.

Mes remerciements vont également à **M. F GUITTARD**, Professeur à l'université de Nice Sophia Antipolis d'avoir accepté de diriger mon travail de thèse au sein de son équipe et d'avoir mis à ma disposition l'ensemble de l'équipement et des moyens disponibles au sein de son laboratoire. Je le remercie de m'avoir guidée, encouragée et conseillée tout au long de ce parcours.

Je remercie **M. O YEBDRI**, Professeur à l'université d'Oran, d'avoir bien accepté de faire partie du jury, et l'honneur de le présider en ayant pris avec un grand intérêt l'objet de mon mémoire.

Mes remerciements vont également à **M. A ELAISSARI,** Directeur de recherche CNRS à l'université Claude Bernard-Lyon 1, d'avoir accepté de participer à ce jury et d'être le rapporteur de ce travail.

Je tiens à remercier vivement **Mme. A DERDOUR** pour l'honneur qu'elle me fait d'être rapporteur de cette thèse et pour son soutien permanent du début de cette aventure jusqu'à aujourd'hui. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect et gratitude.

Je remercie aussi **Mme. R HAMACHA,** Professeur à l'université d'Oran pour l'intérêt qu'elle a porté à ma thèse et d'avoir participé au jury.

Je souhaite également remercier **M. T DARMANIN**, maître de conférences - HDR à l'université de Nice Sophia Antipolis pour avoir accepté de juger mon travail et pour sa disponibilité et ses conseils scientifiques.

J'aimerai adresser un remerciement particulier à **Mme E. TAFFIN de GIVENCHY**, Maître de conférences à l'Université de Nice Sophia Antipolis pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse tout au long de la période que j'ai passée à Nice.

Je remercie également **Mme S. AMIGONI**, Maître de conférences à l'Université de Nice Sophia Antipolis pour son aide, sa gentillesse et son soutien tout au long de ce séjour.

Je tiens à remercier **Mme. S. PAGNOTTA** du centre commun de microscopie appliquée (CCMA) d'avoir pu me faire les analyses de TEM au sein de son groupe.

Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein de l'équipe surface et interface ainsi qu'au sein du laboratoire de synthèse organique appliquée. J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de l'équipe : Thierry, Gennifer, Arnaud, Catherine, Mélanie, Jeanne, Hervé, Elena, Mamadou, Matthieu, Abdoulaye, Janwa, Cécile. Ainsi que mes amis algériens : Gania, Hanaa, Ouassila, Amel, Asjel, Souad, Soraya, Fouzia, Sofiane, Kamel et Abdou pour leurs soutiens et leurs aides qu'ils m'ont apporté dans une ambiance sympathique et cordiale.

Ce travail n'aurait pu se faire sans l'apport d'un financement doctoral, c'est pourquoi je tiens à remercier le programme AVERROES et le responsable M. Z. FOUATIH.

Abréviations

Surfmers : Surfactants Polymérisables.

MMT: Montmorillonite sodée.

FH : Fluorohèctorite.

LAP : Laponite.

VMT : Vermiculite.

SAP : Saponite.

CEC : Capacité d'échange cationique.

PS : Polystyrène.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PPA : Polyphosphate d'ammonium.

PVA : Polyacétate de vinyle.

PCL : Polycaprolactone.

PP : Polypropylène.

IR : Infrarouge.

RMN : Résonnance magnétique nucléaire.

SM : Spéctromètrie de masse.

DLS : Diffusion dynamique de la lumière.

DRX : Diffractions des Rayons X

ATG : Analyse thermogravimétrique.

MET : Microscopie électronique à transmission.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

CMC : Concentration micellaire critique.

CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium.

AIBN : Azobisisobutyronitrile.

Table des matières

Chapitre II

Tensioactifs polymérisables

Partie A : *Synthèse des tensioactifs*

Partie B : *Caractérisations physico-chimiques des monomères*

Chapitre III

Nanocomposites : polystyrène-argile

Partie A : *Préparation des organoargiles*

Partie B : *Copolymères styrène-surfmers*

Partie C : *Synthèse des nanocomposites polystyrène-argile*

Introduction générale

Introduction Générale

Durant les dernières années, les nanocomposites à base de polymères ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables en comparaison avec les polymères classiques [1] telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, les propriétés barrière et la stabilité thermique.[2] Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces nanocomposites : les nanoparticules de silice,[3] les nanotubes de carbone[4], les particules métalliques…

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux.[5] Ce minéral répandu et bon marché permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques,[6] thermiques, [7] barrière [8] ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence et ce, relativement aux matériaux originaux. Des taux de charges faibles de l'ordre de 1-5% en poids par rapport à la matrice de base sont suffisants pour accéder aux performances souhaitées.

L'amélioration des propriétés des nanocomposites polymère-argile s'explique par le haut facteur de forme des argiles ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées.[2]

L'argile par sa structure bidimensionnelle expansible, est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques. Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour l'élaboration de nanocomposites…

L'objectif de ce travail est de préparer de nouveaux nanocomposites polystyrène-argile en utilisant des argiles modifiées par divers tensioactifs polymérisables fluorés (Surfmers). Les tensioactifs semi-fluorés sont connus pour avoir un pouvoir dispersif plus important à des concentrations bien plus faibles que leurs homologues hydrocarbonés ainsi qu'une singulière capacité d'auto organisation ce qui permettra de favoriser leur distribution au sein de l'argile.

---

[1] M. Jaymand. *J. Polymer Research* 18 **2011** 957–963.
[2] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson. *Polymer* 48 **2007** 1490-1499.
[3] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, H. Roghani-Mamaqani, M. Hemmati. *J. Chemical Engineering*. 174 **2011** 368–375.
[4] K. H. Saeed, S. Y. Park. *J. Polymer Research* 17 **2010** 535–540.
[5] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. *J. Appllied Polymer Science.* 120 **2011** 1431–1438.
[6] Y. Yang, D. Wu, C.H. Li, L. Liu, X. Cheng, H. Zhao. *Polymer* 47 **2006** 7374–7381.
[7] B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie. *Polymer* 46 **2005** 10678–10687.
[8] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin. *J. Polymer Science B Polymer Physics* 45 **2007** 1733–1753.

Les organoargiles obtenues par variation de la nature et de la concentration des tensioactifs utilisés permettront d'accéder à une large gamme de nanocomposites PS-argile à propriétés structurales et thermiques différentes.

Des systèmes de référence seront envisagés en utilisant des tensioactifs classiques de structure proche de celle des surfmers (tensioactifs non polymérisables et/ou hydrocarbonés) et ce afin de mettre en évidence le rôle joué par le groupement polymérisable et l'atome de fluor sur la structure et les propriétés des composites obtenus.

Avant d'entamer l'étude, nous présenterons dans le premier chapitre de cette thèse, une vue globale sur les nanocomposites polymère-argile (synthèse, classification, structures et propriétés) et plus particulièrement sur les systèmes nanocomposites polystyrène-argile décrits dans la littérature. L'utilisation de tensioactifs polymérisables et de tensioactifs fluorés pour la modification des argiles sera aussi développée.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties. Dans une première partie, nous présenterons la synthèse de différents types de tensioactifs polymérisables fluorés et hydrocarbonés portant une tête ammonium quaternaire ainsi que leurs homologues tensioactifs non polymérisables. Nous évaluerons en deuxième partie leurs propriétés de surface en solution (CMC, tensions de surface et enthalpies libres de micellisation) ainsi que leurs comportements en agrégation par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré aux nanocomposites polystyrène-argile qui sera articulé autours de trois parties. La première partie consiste à préparer les organoargiles par incorporation des tensioactifs polymérisables et non polymérisables dans l'argile et à caractériser les matériaux obtenus par différentes techniques : spectroscopie infrarouge (IR), analyse thermogravimétrique (ATG) et diffraction de rayons X (DRX). Avant d'entamer la polymérisation du styrène en présence de ces organoargiles, nous avons choisi de déterminer les rapports de réactivité de quelques monomères tensioactifs avec le styrène pour apprécier leur réactivité (partie 2). Et enfin, nous aborderons dans la dernière partie la préparation des nanocomposites PS-argile. Différents paramètres seront modulés lors de cette étude notamment le type de polymérisation (en solution ou en masse), et la nature et la quantité des organoargiles. Les matériaux obtenus seront caractérisés par les mêmes techniques décrites précédemment ce qui permettra de déterminer la morphologie des composites obtenus (intercalés ou exfoliés) et leurs stabilités thermiques comparativement au polystyrène brut.

Le schéma synoptique ci-après permet de mettre en relation les différents chapitres précédemment évoqués.

CHAPITRE I

CHAPITRE II

Partie A : synthèse

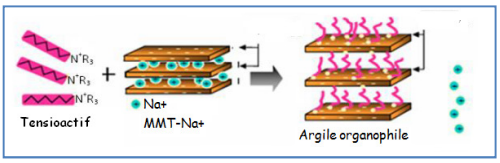
Synthèse des tensioactifs polymérisables fluorés et hydrocarbonés et non polymérisables et caractérisations spectroscopiques

Partie B : propriétés de surface

- Concentrations micellaires critiques
- Tensions de surface
- Taille des agrégats par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

CHAPITRE III

Partie A : Préparation des organoagiles



Partie B

Etude des rapports de réactivité des monomères

Caractérisations

- IR
- ATG
- DRX
- MET

Partie C : préparation des nanocomposites

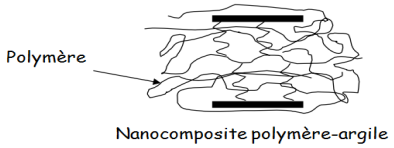


Schéma synoptique du travail

Chapitre I

Nanocomposites polymère-argile : Rappels Bibliographiques

Chapitre I

Nanocomposites polymère-argile : Rappels Bibliographiques

Introduction :

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère.[9] Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les matériaux composites à matrice polymère (figure.1).[10-11]

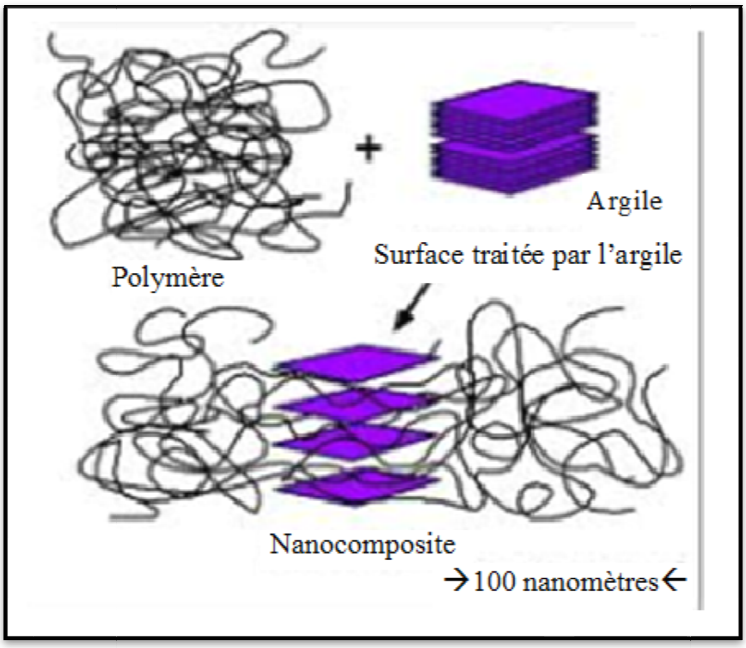


Figure 1. Structure d'un nanocomposite

Leur particularité, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante (de l'ordre de 10^8 m^2/m^3). Ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine académique et industriel en raison de leurs propriétés remarquables. Ces propriétés sont affectées considérablement selon les dimensions et la microstructure de la phase dispersée.[12] Les nanocharges utilisées peuvent ainsi être :

-Unidimensionnelles : les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres tels que les minéraux en couches type argile,[13-14]

[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**
[10] F. Dalmas. *These Science et Génie des Matériaux (Ingénieur INSA).* 18 Novembre **2005.**
[11] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites: Part B* 45 **2013** 308–320.
[12] X. Fu, S. Qutubuddin. *Materials Letters* 42 **2000** 12–15.
[13] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539-1641.
[14] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, D. R. Paul. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 **2005** 1574-1592.

- Bidimensionnelles : Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire (comme les nanotubes de carbone, nanofils, nanofibres, whiskers de cellulose, etc)[15]. Ce type de renforts permet d'améliorer la rigidité du polymère de base.

- Tridimensionnelles : Les nanoparticules utilisées sont isodimensionnelles et sphériques telles que des billes de silice nanométriques, les nanowhiskers, etc.[16]

Le tableau 1 résume les dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

Tableau 1. Dimension caractéristiques des principales charges utilisées

Type de renfort	*Forme*	*Dimensions typiques*
Particules de silice	Sphères	Diamètre : 30-150 nm
Whiskers de cellulose	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15 nm
		Longueur : 1 µm
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm
		Longueur : 10-50 µm
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50-500 nm
		Epaisseur : 1 nm

I.1 Nanocomposites à matrice polymère :

Au cours des 20 dernières années, une attention très particulière a été portée sur la synthèse de nanocomposites à matrice polymère.[17-18]

Ils constituent une classe de matériaux émergente aux propriétés prometteuses[19] notamment en termes de propriétés mécaniques,[20] propriétés barrières,[21] stabilité thermique,[22] retardateurs de flamme,[23] matériaux à module d'élasticité élevé.[24] Ceci est dû essentiellement à la très grande surface d'interaction entre la matrice polymère et le nanorenfort et à la morphologie de l'ensemble.

[15] V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille. *Journal of Polymer Engineering Science* 37 **1997** 1732–1739.
[16] H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng. *Composite Part B- Engineering* 42 **2011** 2170–2175.
[17] G. Wu, Y. Xie, E. Ou, L. Zhang, Y. Xiong, W. Xu. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 118 **2010** 1675–1682
[18] D. Wang , J. Zhu , Q. Yao ,-C. A. Wilkie. *Journal of Materials Chemistry 14* (9), **2002** 3837–3843
[19] R. Waché, M-H. Klopffer, E. Vinciguerra, S. Gonzalez. *Matériaux.* **2002**
[20] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Journal of Applied Clay Science* 15 1999 11-29.
[21] R. K. Bharadwaj. *Macromolecules* 34 **2001** 9189–9192.
[22] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromolecular Materials and Engineering* 279 **2000** 1-9.
[23] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois. *Materials Science and Engineering R* 163 **2009** 100–125.
[24] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198.

Parmi les différents nanorenforts décrits, une attention particulière a été portée aux argiles pour l'élaboration de nanocomposites. Les argiles (phyllosilicates) se trouvent être l'un des renforts idéals pour les polymères et ce, essentiellement grâce à la surface de contact très élevée des argiles dispersées.[11] Les nanocomposites lamellaires sont aussi des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans les domaines de l'aérospatial, l'automobile, la biotechnologie, l'électronique, l'énergie, la médecine et l'industrie optique.[25] Il a été établi que des améliorations considérables des propriétés physiques telles que la résistance et le module de traction, la température de distorsion thermique et la perméabilité aux gaz peuvent être obtenues par addition d'une faible fraction d'argile à la matrice polymère et ce, sans nuire à l'homogénéité optique du matériau. [26]

I.2 Argiles :

L'incorporation de silicates lamellaires dans la matrice de polymère est connue depuis plus de 50 ans.[27] En effet, l'une des premières études systématiques sur l'interaction entre une argile minérale et une macromolécule remonte à 1949, lorsque Bower [27] décrit l'absorption d'ADN par la montmorillonite.

Les argiles utilisées pour la synthèse des nanocomposites sont des minéraux naturels ou synthétiques qui consistent en des couches très fines liées entre elles par des contre-ions.[28] Leur principale caractéristique est de posséder une structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique.[9] Leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène et des couches octaédriques dans lesquelles un métal comme l'aluminium est entouré par huit atomes d'oxygène. Il est ainsi possible de classer les argiles en trois différents types selon le rapport de ses deux couches :

I.2.1. *Type 1 :1 :*

Une feuille d'aluminium octaédrique et un feuillet tétraédrique de silicium sont condensés dans un rapport 1:1 de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés.

[11] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites: Part B* 45 **2013** 308–320.
[25] A. Illaik. *Thèse en Sciences des Matériaux*. 29 septembre **2008**.
[26] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 **2001** 1083–1094.
[27] C. A. Bower. *IOWA Agricultural Experiment Stations Research Bull* 362 **1949** 39–42.
[28] J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles. *Applied Clay Science* 23 **2003** 133–139.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

Les couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques et l'oxygène des feuillets tétraédriques. L'espace entre les couches est occupé par des molécules d'eau. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la kaolinite, la perlite, l'halloysite, etc.

I.2.2. *Type 2:1*

Dans ce type de réseau cristallin, le feuillet octaédrique d'aluminium est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silicium. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1 nm et les dimensions latérales peuvent varier de 300 A° à plusieurs microns ou plus encore selon les particules de silicates, l'origine de l'argile et la méthode de préparation.

La structure basique 2:1 avec aucun atome de substitution est nommée pyrophyllite. Celle-ci ne gonfle pas dans l'eau et ne possède ainsi qu'une surface de contact externe. La structure obtenue par substitution du silicium de la couche tétraédrique par l'aluminium est nommée mica. La charge de la surface de l'agile devient négative et est contrebalancée par les ions de potassium présent dans les intercouches. La taille des ions de potassium correspond à l'espace hexagonal créée par la couche tétraédrique de Si / Al, ces ions sont ainsi capables de s'insérer étroitement entre les couches. Il en résulte un effondrement des espaces intercouches. Les couches sont maintenues ensemble par attraction électrostatique entre la couche tétraédrique chargée négativement et les cations de potassium. Le mica ne gonfle pas non plus dans l'eau.

Si le cation Al^{3+} de la couche octaédrique dans la structure pyrophyllite est partiellement substitué par un cation divalent Mg^{2+}, la structure Montmorillonite est formée. Celle-ci est la plus connue de la famille des argiles appelée « smectites ». Dans ce cas, la charge globale négative est contrebalancée par les ions sodium et calcium qui existent sous forme hydratée dans l'espace interfoliaire ce qui permet de conserver l'électroneutralité de la structure. Du fait que ces ions ne pénètrent pas dans la couche tétraédrique, comme dans le mica, et que les couches sont maintenues ensemble par des forces relativement faibles, l'eau et d'autres molécules polaires peuvent pénétrer ce qui induit une extension de la matrice.

Parmi les argiles appartenant à cette catégorie, nous pouvons citer aussi l'hectorite et la saponite. Leurs structures sont résumées dans le tableau 2 :

Tableau 2. Structures chimiques des phyllosilicates 2:1[29]

Minéral	Formule générale d'une demi-maille
Montmorillonite	$M_x\ (Al_{4-x}\ Mg_x\ )Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x\ (Mg_{6-x}\ Li_x\ )Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_x\ Mg_6\ (Si_{8-x}\ Al_x)O_{20}(OH)_4$

I.2.3. *Type 2 :2*

C'est une structure tetramorphique de quatre feuilles d'argile, elle est formée par la condensation alternée de couches de silicium tétraédriques et de couches octaédriques d'aluminium ou de magnésium. Nous pouvons citer à titre d'exemple la chlorite.

I.3 La montmorillonite :

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ce, surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite.[30]

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvetat[31] et identifiée par Knight en 1986.[32]

C'est une argile très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Elle fait partie de la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1. Ce sont des grains formés par agrégation de particules élémentaires (figure 2).

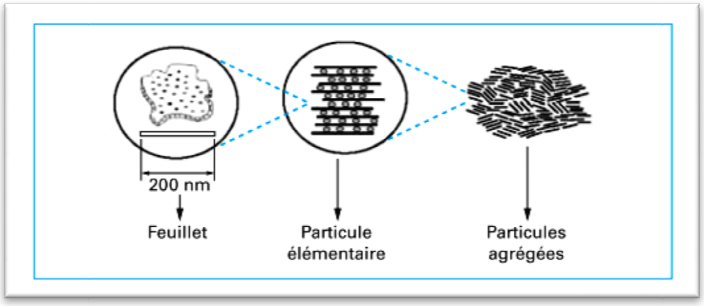


Figure 2. Microstructure de la montmorillonite [9]

[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Revue. Materials Science Engineering* 28 **2000** 1–63.
[30] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.
[31] A. A. Damour, D. Salvetat. *American Chemistry Physic Ser.* 21 **1847** 376-383.
[32] W. C. Knight. *Journal of Engineering Min* 66 **1986** 491.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

Comme nous l'avons mentionné avant dans le type 2 :1, chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésium encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (figure 3).

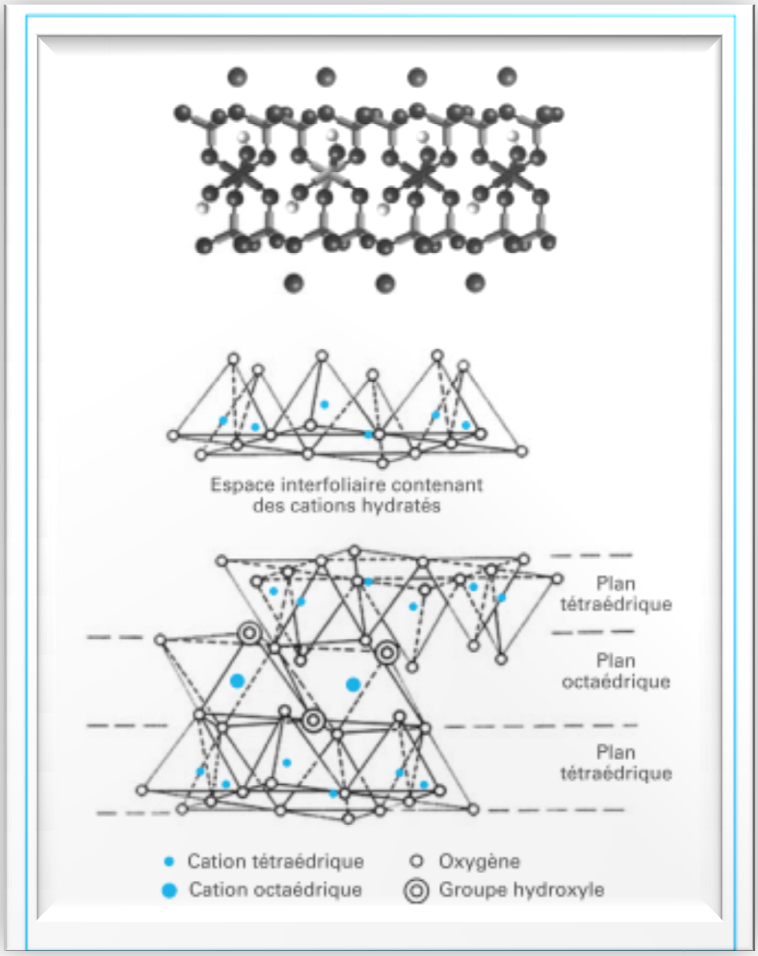


Figure 3. Schéma structurale de la montmorillonite[9]

Les couches de silicate de la MMT sont planes, d'épaisseur environ 1 nm et de dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Ces couches s'organisent d'une manière parallèle pour former des piles avec un écart de Van der Waals régulier, appelé espace interfoliaire ou galerie. La quantité totale de cations absorbés (K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans la galerie de l'argile à un pH = 7 est désignée comme étant la capacité d'échange de cations (CEC) de l'argile minérale.

[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

I.4 Capacité d'échange cationique (CEC) :

C'est la capacité de l'argile à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber ou s'absorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. Elle est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g). [11] Cette propriété est très dépendante de la nature des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et octaédriques de l'argile. Chaque type d'argiles présente ainsi sa CEC spécifique allant d'environ 0.9-1.2 mequiv/100g.[33] La charge de la couche n'étant pas constante et variant d'une couche à une autre, La CEC est considérée comme une valeur moyenne. Il est à noter que lorsque plusieurs espèces cationiques sont présentes dans une solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces : plus un cation est présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile. A titre d'exemple, Na-montmorillonite, composée de deux couches tétraédriques de silice externes et une couche centrale octaédrique possédant une charge de 0,67 par maille unitaire de formule $[Al_{3,33}Mg_{0,67}]^{-0,67}Si_8O_{20}(OH)_4$ et d'un espace interfoliaire aqueux contenant 0,67 Na^+ par maille élémentaire $(n \times H_2O)Na_{0,67}$, est obtenue en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium.[9]

I.5 Structure des nanocomposites :

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère–argile et la nature des composés utilisés (l'argile organiquement modifiée ou non, cation organique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents (figure 4) :

[11] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites Part B* 45 **2013** 308-320.
[33] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 **2001** 1303-1310.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

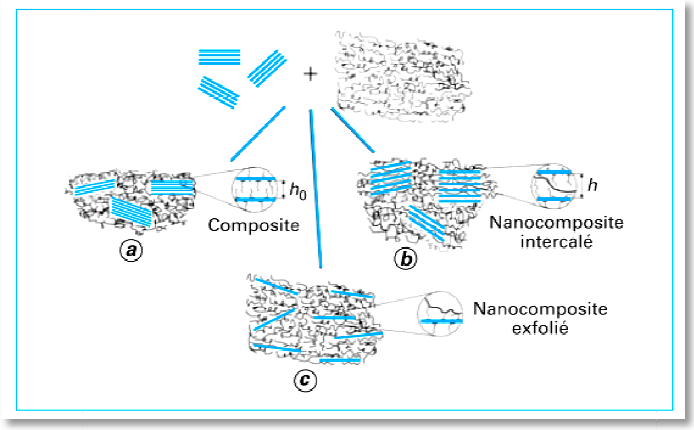


Figure 4. Structure de nanocomposites à matrice polymère [9]

I.5.1 Les microcomposites :

L'argile reste dans son état agrégé et le polymère ne peut s'intercaler entre les couches de silicates. Une séparation en phases distinctes a lieu conduisant à un système immiscible avec une faible attraction physique entre les composants organiques et inorganiques. Les propriétés mécaniques du système global sont mauvaises (figure 5).

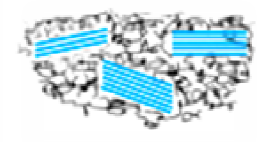


Figure 5. Structure d'un microcomposite

I.5.2 Les nanocomposites intercalés :[34]

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Une structure multicouche ordonnée est obtenue avec une alternance ente les couches de polymère et les couches inorganiques. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30˚A (figure 6).

Figure 6. Structure d'un nanococomposite intercalé

[34] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30(5) 2011 446–459

I.5.3 Les nanocomposites exfoliés ou délaminés :

Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. Dans ce cas, le polymère sépare les couches d'argile de plus de 80–100 A°. C'est la structure la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée (figure 7).

Figure 7. Structure d'un nanococomposite exfolié

L'exfoliation est particulièrement intéressante car elle maximise l'interaction entre le polymère et l'argile rendant toute la surface des couches disponibles pour le polymère. Cela conduit à un changement important dans les propriétés mécaniques et physiques,[35-36] raison pour laquelle les systèmes exfoliés sont préférés aux systèmes intercalés.[37] La dispersion complète des nanocouches d'argile dans un polymère optimise le nombre d'éléments de renforcement disponibles pour l'application de forces externes et pour les déflexions de fissures. La combinaison de la grande surface spécifique de l'argile et la matrice de polymère permet de faciliter le transfert des contraintes à la phase de renforcement, ce qui induit l'amélioration des propriétés mécaniques.[24]

Notons toutefois, que la majorité des études décrites dans la littérature portent sur les composites de type intercalé ou un mélange intercalé/exfolié.[38,24] En effet, il n'est pas toujours possible d'accéder à une exfoliation complète des argiles. Ceci est du principalement au fait que les couches de silicates sont hautement anisotropes avec des dimensions latérales de 100 à 1000 nm. Même séparées par de longues distances (délaminées), elles ne peuvent se placer aléatoirement sur le polymère. De plus, la majorité des chaînes de polymère étant attachée à la surface des couches de silicates, on s'attend à l'existence de domaines, même au delà de la température de fusion du polymère, où l'ordre à longue distance est préservé et où les couches de silicates sont dirigées vers une direction privilégiée.

---

[35] G. Beyer. *Plastics Additives Compounds* 4 **2002** 22–27.
[36] Y. Shin, D. Lee, K. Lee, K. Hyun Ahn, B. Kim. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 **2008** 515–519.
[37] K. Varlot, E. Reynaud, M. H. Kloppfer, G. Vigier, J. Varlet. *J Polymer Science Physics* 39 **2001** 1360–1370.
[24] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198.
[38] I. J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russell, J. Wang. *Polymer* 42 **2001** 5947–5952.

I.6 Modification des argiles :

Les silicates, dans leur état naturel, sont hydrophiles et ne sont miscibles qu'avec des polymères hydrophiles tels que le poly(oxyde d'éthylène), le poly(vinylalcool). Afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères organophiles et améliorer leur compatibilité, [39] et de la même manière permettre l'intercalation des chaines de polymère à l'intérieur des galeries de l'argile, il est nécessaire de procéder à une réaction d'échange des contres ions compensateurs alcalins (Na^+, Li^+, K^+...) par des tensioactifs organiques cationiques et ce, en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles (Figure 8).[9]

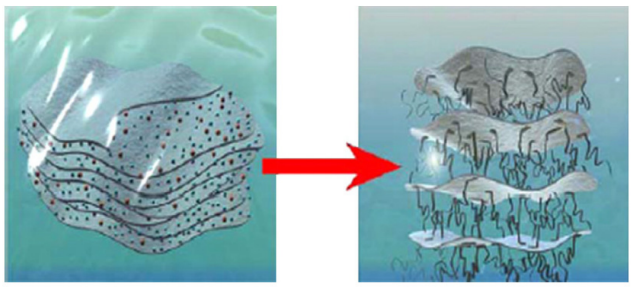


Figure 8. Schéma d'une réaction d'échange d'ion par Fischer [40]

Les premiers surfactants utilisés pour la préparation des nanocomposites sont les aminoacides au centre de recherche TOYOTA.[41] En milieu acide, un proton est transféré de la fonction acide vers la fonction amine permettant ainsi de remplacer les cations compensateurs interfoliaires. La fonction acide conduit à l'amorçage de la polymérisation de la ε-caprolactame *via* son ouverture. Des nanocomposites exfoliés sont obtenus. [22,29]

Les ions alkylammonium sont principalement utilisés pour modifier les argiles, bien que d'autres sels d'"oniums" peuvent être utilisés, tels que les sulfoniums et les phosphoniums.[42-43] La montmorillonite modifiée par des ions alkylammonium devient suffisamment organophile

[39] M. Wang, J.H. Yu, A.J. Hsieh, G.C. Rutledge. *Polymer* 51 **2010** 6295-6302.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**
[40] H. Fischer. *Materials and Science Engineering C* 23 **2003** 763–772.
[41] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannlis. *Chemistry and Materials* 8 **1998** 2628-2635.
[22] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials Engineering* 276 **2000** 1–9.
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Revue. Materials Science Engineering* 28 **2000** 1–63.
[42] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung. *Chemistry of Materials* 13 **2001** 3516–3523.
[43] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 **2001** 1303–1310.

pour se disperser dans un solvant organique polaire. La quantité de tensioactifs communément introduite dans l'argile par rapport à la CEC est de l'ordre de 35 – 45 %.[44]

Du point de vue structural, l'augmentation de la longueur de la chaîne du tensioactif et de la densité de charge de l'argile permet un espacement plus important des couches de l'argile du fait que ces deux paramètres contribuent à l'augmentation du volume occupé par le tensioactif. [20] Suivant la longueur de la chaine alkyle, on aura ainsi des conformations différentes. Plus la chaine est longue plus la morphologie exfoliée sera favorisée au dépend de la structure intercalée. [45]

Wang et coll.[44] ont préparé une organoargile à partir d'ammonium d'alkyles de longueur de chaines variable et d'une argile organophile, (la Cloisite 20A), qui contient deux longues chaînes alkyles. Ils ont observé que l'espacement entre les couches augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkylammonium. Les espacements entre les couches pour $C_{12}M$, C_{16} M, $C_{18}M$ (avec 12, 16 et 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyles) étaient de 1,36, 1,79, 1,85 et 2,47 nm, respectivement. [24]

La distance intercouche dépend aussi de la manière avec laquelle les chaines des ions oniums s'organisent dans l'organoargile. La tête cationique de la molécule ammonium d'alkyle se trouvant préférentiellement à la surface de la couche, les queues organiques s'orientent loin de celle-ci.[22,29]

L'orientation des chaines de tensioactifs a été déduite initialement par des mesures DRX et infrarouge. On a longtemps pensé que les chaines organiques se plaçaient soit parallèlement à la couche de silicate formant une mono ou bicouche soit, selon la densité de l'empilement et la longueur de la chaine, s'éloignent de la surface formant un arrangement mono ou biomoléculaire incliné (paraffinique) (cf. figure 9).[24]

---

[44] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, C. M. Choi, I. J. Chung. *Polymer* 42 **2001** 9819–9826.
[20] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia. *Applied Clay Science* 15 **1999** 11–29.
[45] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials* 7 **1995** 2144–2150.
[22] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials and Engineering* 276 **2000** 1–9.
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Revue. Materials Science and Engineering* 28 **2000** 1–63.
[24] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198

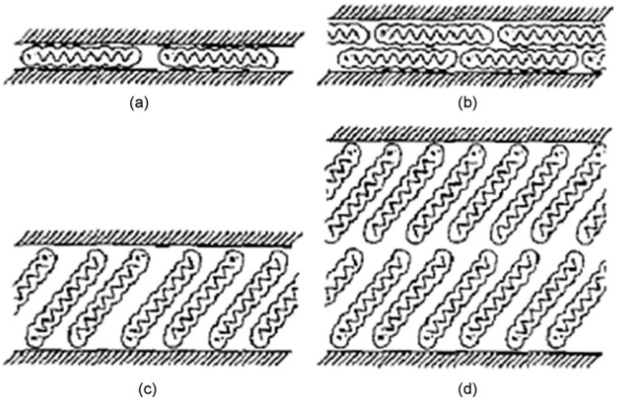


Figure.9 Agrégation de chaîne alkyle en silicates stratifiés: (a) monocouche latérale, (b) bicouche latérale, (c) de type monocouche paraffine et (d) de type bicouche paraffine

Une description plus réaliste a été proposée par Vaia et coll en utilisant des mesures IRTF.[47] Lorsque la longueur de la chaîne alkyle ou sa densité dans l'intercouche diminuent, un état quasi liquide désordonné est obtenu résultant de l'accroissement du taux de conformation gauche-trans. Lorsque la surface disponible par molécule atteint un certain niveau, les chaines ne sont pas complètement désordonnées et maintiennent un certain ordre orientationnel similaire à celui observé pour l'état cristal liquide. Lorsque la longueur de la chaine augmente, la structure de l'intercouche évolue de manière progressive de monocouche désordonée vers une couche ordonnée puis « passe directement » vers une pseudo-bicouche plus désordonnée. L'étude RMN rapportée par Wang et coll. a montré l'existence de conformations ordonnées trans et de des conformations désordonnées gauche.[24]

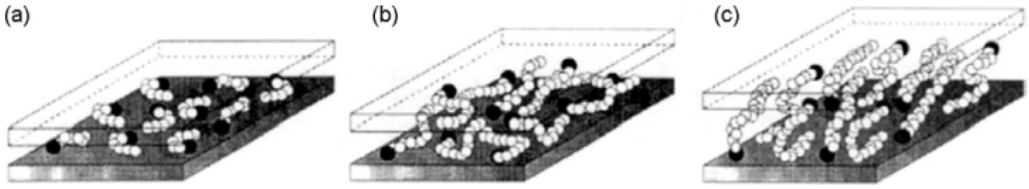


Figure 10. Modèles d'agrégation de chaînes alkyles : (a) chaînes alkyles courtes : molécules isolées, monocouche latérale, (b) longueurs de chaînes intermédiaires : désordre dans le plan et interdigitation pour former des quasi bicouches (c) chaînes plus longues : augmentation de l'ordre intercouche, environnement de type cristal liquide [29]

Les études WAXS de Fornes et coll sur différentes organoargiles et une montmorillonite sodée ont confirmé les travaux de Vaia sur la conformation et la structure des intercouches suggérant que les galeries de l'argile donnent lieu à un environnement variant de l'état similaire au solide à l'état similaire au liquide.[48]

[47] S.S. Ray, M. Bousima. *Progress in Materials Science* 50 **2005** 962–1079.
[24] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Rev. Materials Science and Engineering* 28 **2000** 1–63.
[48] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, D. R. Paul. *Polymer* 43 **2002** 5915–5933.

I.7 Préparation des nanocomposites :

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile, principalement, la polymérisation *in-situ*, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu.[11] L'inconvénient des deux premières méthodes est la co-intercalation du solvant dans le cas où la réaction est en solution ce qui ralenti le transport dans l'espace intercalaire.[49] Ces techniques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

I.7.1. *Polymérisation in-situ :*

La polymérisation *in-situ* est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile (figure 11). La polymérisation se fait soit par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, *via* une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère. Le choix du tensioactif est primordial puisque plusieurs facteurs doivent être pris en considération. Il doit être réactif de manière à pouvoir réagir avec le monomère et se fixer correctement sur le polymère. Il doit également contenir certains groupes encombrants comme les longues chaines alkyles ou des structures tétrahédriques qui permettent d'accroitre l'intercalation et l'espacement.[50]

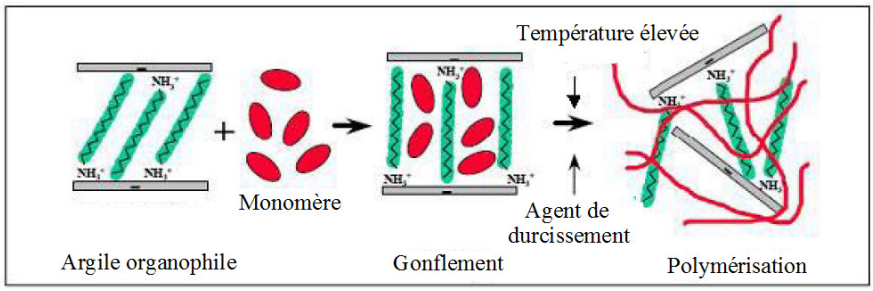


Figure 11. Structure de nanocomposites polystyrène-argile par polymérisation *in-situ*

[11] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites Part B* 45 **2013** 308–320.
[49] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu. *Nanotechnology* 13 **2002** 549–553.
[50] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459

I.7.2. *Mélange à l'état fondu :*

C'est la méthode de préparation des nanocomposites polymères préférée par le monde industriel. Elle repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (figure 12). Le grand intérêt de cette méthode est la non utilisation de solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères.

Les paramètres thermodynamiques (entropiques et enthalpiques) sont très importants. Le premier paramètre a peu d'impact sur le phénomène d'intercalation. En effet, même si l'entropie des chaînes macromoléculaires diminue du fait de leur confinement entre les feuillets d'argile, celle-ci sera compensée par le gain en énergie due à la liberté conformationelle des molécules de surfactants lors de l'éloignement des feuillets d'argile. L'augmentation de l'espace des galeries n'ayant pas de grande influence sur le changement d'entropie totale, l'intercalation sera plus gouvernée par le changement total d'enthalpie. L'enthalpie du mélange peut être divisée en deux composantes : les interactions apolaires entre le polymère et les tensioactifs aliphatiques et les interactions polaires qui génèrent du caractère acide /base de Lewis des couches de silicates polaires interagissant avec les chaînes de polymères. L'énergie du mélange peut être rendue favorable en augmentant le nombre et l'ampleur des interactions favorables polymère-surface de l'argile et en minimisant le nombre et l'ampleur des interactions dispersives défavorables entre le polymère et les chaines aliphatiques du tensioactif. L'optimisation des interactions polymère-surface peut être assurée en greffant une fonction interagissant favorablement avec la surface du feuillet. Quant aux interactions surfactant-polymère, elles sont contrôlées par l'utilisation de certains additifs organiques.[9]

La température du mélange et la masse moléculaire du polymère jouent un rôle sur l'intercalation à l'état fondu. Les études cinétiques d'intercalation faites par Vaia et coll, [51] dans le cas d'une matrice de polystyrène, ont montré l'effet positif de l'augmentation de la température ou la diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère sur la cinétique d'intercalation.[9]

---

[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**
[51] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannels. *Macromolecule* 28 **1995** 8080-8085.

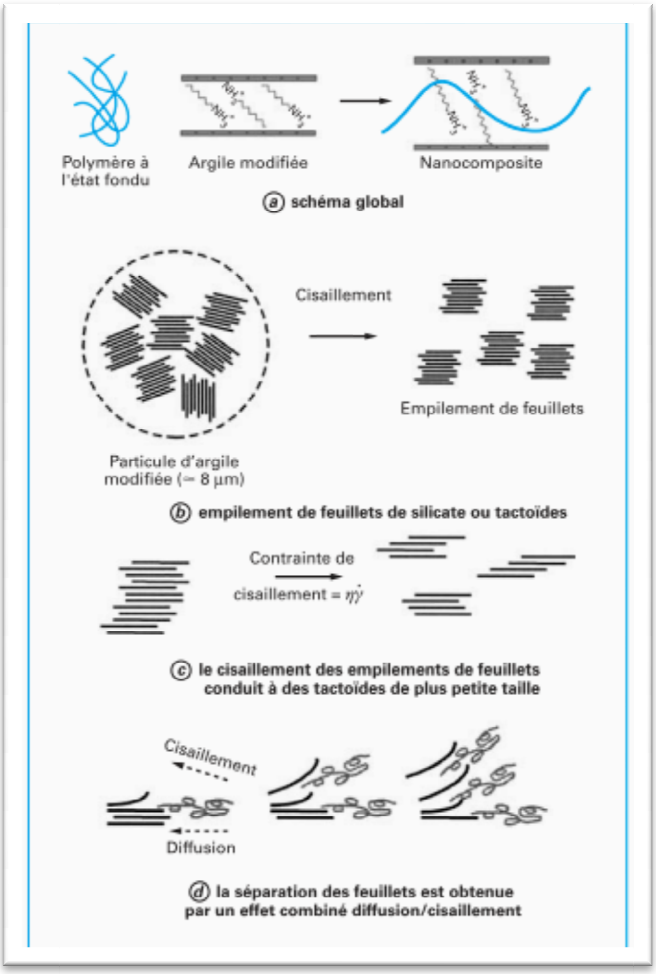


Figure 12. Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu[9]

I.7.3. *Mélange en solution :*

Les feuillets de l'argile sont exfoliés en monocouches en utilisant un solvant dans lequel le polymère (ou le prépolymère dans le cas de polymères insolubles comme le polyamide) est soluble. Ceci est possible du fait que les forces d'empilement des feuillets silicatés sont faibles. Le polymère s'adsorbe par la suite sur les couches délaminées et lorsque le solvant est évaporé ou le mélange précipité, les couches s'assemblent en prenant en « sandwich » le polymère afin de former, dans le meilleur cas, une structure multicouche ordonnée. Ce procédé permet aussi d'accéder aux nanocomposites préparés par polymérisation en émulsion où l'argile est dispersée dans l'eau.

Cette méthode a été très largement utilisée pour la préparation de nanocomposites intercalés dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique),[52-53] le poly(oxyde

[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**
[52] B.K.G. Theng. *Elsevier Amsterdam* **1979** 133-136.
[53] D.J. Greenland. *Journal of Colloid Science* 18 **1963** 647-664.

d'éthylène),[54-57] la poly(vinylpyrrolidone)[58] et l'acide polyacrylique.[57] L'intérêt dans les cas cités, est que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile.[9] Les applications industrielles restent toutefois limitées.

L'intercalation de polymère par la technique exfoliation-adsorption peut aussi être conduite dans les solvants organiques. Le poly(oxyde d'éthylène) a été ainsi intercalé avec succès dans une montmorillonite sodée et une hectorite sodée par dispersion dans l'acétonitrile[59] conduisant à une incorporation stœchiométrique d'un ou de deux chaînes de polymères entre les couches silicatés. Une augmentation de l'espacement intercouche de 0,98 à 1,36 et 1,71 nm est obtenue respectivement.

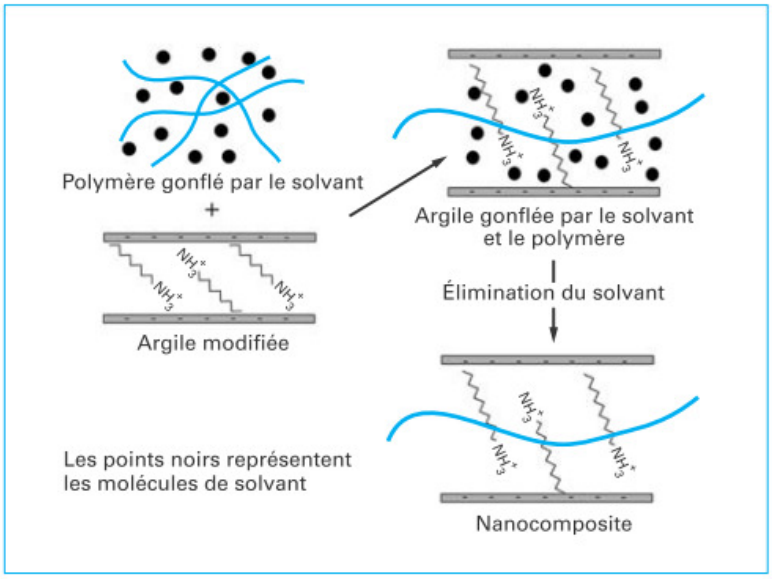


Figure 13. Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution [9]

I.7.4. *Synthèse template (technologie sol–gel) :*

Cette technique, qui consiste à former les silicates *in situ* en solution aqueuse contenant le polymère et les blocs constructeurs de silicate, a été largement utilisée pour la synthèse de nanocomposites à double couche à base d'hydroxyde.[60,26] Elle a été toutefois peu développée pour les silicates en couche. Dans cette technique basée sur les forces d'auto-assemblage, le polymère assiste la nucléation et la croissance de cristaux inorganiques hôtes et est piégé à

[54] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara. *Journal of Applied Polymer Science* 66 **1997** 573-581.
[55] X. Zaho, K. Urano, S. Ogazawara. *Journal of Colloid Polymer Science*. 267 **1989** 899-906.
[56] E. Ruiz-Hitzki, P. Aranda, B. casal, J.C. Galvan. *Advanced Materials* 7 **1997** 180-184.
[57] J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood. *Vibration Spectroscopy* 14 **1997** 19-34.
[58] R. Levy, C. W. Francis. *Journal of Colloid Interface Science*. 50 **1975** 442-450.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**
[59] J. Wu, M. M. Lerner, *Chemical Materials* 5 **1993** 835-838.
[60] O. C. Wilson Jr, T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner. *Applied Clay Science*. 15 **1999** 265-279.
[26] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 **2001** 1083–1094.

l'intérieur des couches à mesure qu'ils grandissent. L'hydroxyde de magnesium et le fluorure de lithium sont utilisés comme precurseurs des argiles silice sol. Bien que théoriquement cette méthode a le potentiel de favoriser la dispersion des couches de silicate dans un processus en une seule étape, et ce, sans avoir besoin de la présence d'un ion onium, elle présente de sérieux inconvénients. La synthèse des minéraux argileux nécessite généralement des températures élevées, qui décomposent les polymères. Une exception est la synthèse de minéraux argileux de type hectorite qui peut être effectuée dans des conditions relativement douces. Un autre problème est la tendance à l'agrégation des couches de silicates en croissance.

Il a été ainsi décrit la synthèse d'hectorites à partir de gels constitués de silice, d'hydroxyde de magnésium, de fluorure de lithium et de polymères tels que le poly(alcool vinylique), la polyaniline et le polyacrylonitrile.[22,24] Même si certaines couches de silicate ont tendance à s'agréger, la plupart d'entre elles restent réparties uniformément dans la matrice polymère.[29, 40]

I.8 Propriétés des nanocomposites :

I.8.1. Propriétés thermiques et propriétés barrière :

a. Stabilité thermique :

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein[61] en 1965 dans le cas d'un système PMMA-montmorillonite intercalée (10 % en masse).

En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique.

Vyazovkin et coll[62] ont étudié la dégradation thermique d'un nanocomposite PS par rapport à celle du polymère vierge sous azote et air. Dans les deux cas, la température de décomposition du nanocomposite a augmenté de 30-40 °C. Les auteurs ont également observé que le polymère vierge se dégrade sans former de résidus et ce, à l'inverse du nanocomposite.

---

[22] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials and Engineering* 279 **2000** 1–9.
[24] *S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198.
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering* 28 **2000** 1–63.
[40] H. Fischer. *Materials Science and Engineering* 23 **2003** 763–772.
[61] A. Blumstein. *Journal Polymer Science* 3 **1965** 2665-2673.
[62] S. Vyazovkin, I. Dranka, X. Fan, R. Advincula. *Macromolecular Rapid Communications* 25 **2004** 498–503.

Les travaux décrits dans la litterature montrent que plusieurs facteurs ont une influence sur la stabilité thermique des nanocomposites. Nous en citerons :

- Les méthodes de préparation.
- L'état de dispersion : La comparaison du comportement thermique par analyse thermogravimétrique de nanocomposites polyimides aliphatiques[63] avec les microcomposites correspondants (systèmes immiscibles à l'échelle micronique) n'indique aucune amélioration de la stabilité thermique.
- La morphologie du nanocomposite intercalée, exfoliée ou partiellement exfoliée.
- La concentration de l'argile dans le composite : Doh et Cho[64] ont mesuré par ATG sous atmosphère d'azote le début de la décomposition thermique de nanocomposites intercalés à base de PS produit par polymérisation in situ de styrène dans diverses montmorillonites organo-modifiées. Les températures de début de décomposition des nanocomposites mesurées lors l'augmentation de la teneur en charge (argile) augmentent sensiblement pour de très faible teneur en charge puis se stabilisent.

  Le seuil est atteint pour un taux de charge de 0,3% en poids pour un composite intercalé obtenu à partir d'une argile organique modifiée avec un cation dimethylbenzyloctadecylammonium et le polystyrène (PS). En revanche, la Na-montmorillonite ne modifie pas beaucoup le début de la décomposition de la matrice PS.
- La nature du polymère : ce paramètre est étroitement lié au mécanisme de dégradation thermique qui peut être très différent d'un polymère à un autre. Par exemple, alors que la stabilité thermique de nanocomposites polyamides exfoliés sous azote n'est augmenté que de près de 25°C (à 50% de perte de masse), celle des nancomposites PDMS exfoliés est augmentée de près de 140°C.[22]
- La nature du tensioactif utilisé pour la modification de l'argile : Xiong et al.[65] ont étudié la stabilité thermique de PU et de nanocomposites correspondants préparés en utilisant MMT modifiée soit par un sel d'ammonium quaternaire d'alkyle (C16-TEM) ou par un agent modificateur aromatique (MO-TEM). Les courbes ATG indiquent une amélioration de la stabilité thermique pour les nancomposites. En comparant le sel d'ammonium quaternaire alkyle et l'agent modifiant de type amine aromatique, les

[63] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campell. *Polymer* 45 **2004** 2249–2260.
[64] J.G. Doh, I. Cho. *Polymer Bulletin.* 41 **1998** 511–518.
[22] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. *Macromolecular Materials and Engineering* 279 **2000** 1–9.
[65] J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, X. Wang. *Polymer Degradation Stability* 86 **2004** 549–55.

auteurs ont trouvé que la température de début de dégradation du PU/C16-MMT à 316,3°C, est inférieure à celle de la PU / MO-MMT (331,6°C). La principale raison est que la chaîne aromatique du modificateur a une stabilité thermique plus élevée que la chaîne alkyle du modificateur en C16-MMT. De plus, l'amine aromatique peut réagir avec la matrice de pré-polyuréthanne utilisée et renforcer l'interaction entre les phases organiques et inorganiques

- Les conditions expérimentales de la dégradation du matériau et ce, du fait de son impact sur le mécanisme et l'historique de la dégradation. A titre d'exemple, l'étude de la stabilité thermique des nanocomposites PVA partiellement intercalés - exfoliés par ATG sous hélium (thermodégradation) et sous flux d'air (dégradation thermooxydante)[66] a montré qu'ils se dégradent en deux étapes consécutives. La première, identique pour les deux dégradations oxydative et non oxydative, consiste en la perte de l'acide acétique et a lieu entre 350 et 400°C. La deuxième étape consiste en la dégradation thermique du squelette insaturé ainsi obtenu soit par scission radicalaire (voie non-oxydante), soit par combustion thermique (voie oxydante). Alors que, sous hélium, le nanocomposite ne subit qu'une très légère perte de stabilité thermique (4°C), une augmentation importante de plus de 40°C au maximum des courbes DTG est mesurée dans l'air.

b. Propriété de retard au feu :

De nombreux programmes de recherche ont été initiés[67] sur l'amélioration de la résistance au feu des matrices de polymères à renfort de feuillets de silicates. En effet, la réduction de l'inflammabilité[68-69] est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. Une revue pertinente dans le domaine a été publiée par Gilman.[70]

Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR), la chaleur de combustion, la production de monoxyde de carbone et de fumée.[9]

---

[66] H. J. Choi, S. G. Kim, Y. H. Hyun, M. S. Jhon. *Macromolecule Rapid Communications* 22 **2001** 320–325.
[67] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thmas. *Fire Materials*. 24 **2000** 45-52.
[68] C. Vovelle, J. L. Delfau. « *Plastiques et composites* » **1997**.
[69] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne. « *Plastiques et composites* » **2006**.
[70] J.W. Gilman. *Applied Clay Science* 15 **1999** 31–49.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

Ainsi, il a été démontré une réduction de près de 63% du pic de HRR pour un nanocomposite exfolié Nylon-6 (5% poids MMT) par rapport au polymère correspondant. Des études similaires ont été conduites sur d'autres nanocomposites tels que à base de nylon-12 exfolié (2% poids organoargile), poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de dodecyle),[71] PS intercalé (3 poids %) ou PP intercalé (2 poids %). Une diminution significative du pic de HRR est observée alors que la chaleur de combustion, les rendements en monoxyde de carbone et de fumée (paramètres importants inflammabilité) ne sont pas diminués. Ces données tendent à démontrer que l'amélioration de l'effet retardateur de flamme ne se produit pas par un procédé en phase gazeuse, mais plutôt par une modification du procédé de combustion dans la phase condensée.[72] L'effet retardateur de flamme de nanocomposites résulte principalement de la formation de couches de charbon obtenues par l'effondrement des structures exfoliées et / ou intercalées. Cette structure silicate multicouche peut agir comme un excellent isolant et une barrière de transport de masse.[73] Quelle que soit la nature de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) et quelle que soit la structure du nanocomposite (exfolié ou intercalé), le même espacement entre les couches (13A°) a été trouvé pour les résidus obtenus ce qui implique la formation d'un résidu de même nature par combustion.

Le nanocomposite Nylon-6 contenant 2 poids.% de nanoargile a également été utilisé comme additif pour remplacer le pentaérythritol dans une formulation ignifuge intumescente utilisant le polyphosphate d'ammonium, (PPA) afin d'éviter l'exsudation et la solubilité dans l'eau.[74,29]

c. Propriété barrière : [24]

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage.

L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi-perméables (par exemple polyurées)

[71] F. Dietsche, R. Mu-lhaupt. *Polymer Bull* 43 **1999** 395–402.
[72] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, S. Lomakin, E.P. Giannelis, E. Manias, J.D. Lichtenhan, P. Jones, *University of Lille, France*, **1997** 203–221.
[73] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J.E.T. Brown, S. Lomakin. *Journal Sample*. 43 **1998** 1053–1066.
[74] F. Dabrowski, M. Le Bras, S. Bourbigot, J. Gilman, T. Kashiwagi, *Proceedings of the Eurofillers* 99, **1999**.
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering* 28 **2000** 1–63
[24] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198

aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges.[75]

L'amélioration spectaculaire des propriétés barrière peut être expliquée par le concept de chemins tortueux. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse comme représenté sur la figure 14.[13,76-79]

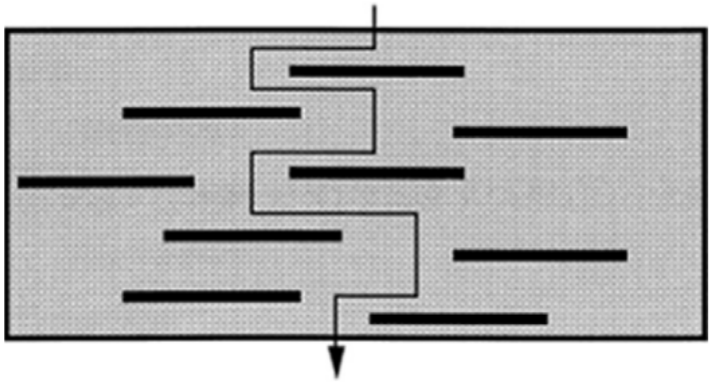


Figure 14 Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz[80]

Le rapport de la perméabilité du nanocomposite P_c à la perméabilité de la matrice pure P_m diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs relativement faibles, inférieures à 2 % en masse.[9]

I.8.2. Propriétés mécaniques :

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux.[34] Le premier mécanisme qui a été mis en avant pour expliquer l'action de renforcement des phyllosilicates est aussi valable pour des renforts conventionnels, tels que des fibres (figure 15). Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple telle qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très

[75] E. Manias. *Journal European Physical* 12 **2003** 159-165.
[13] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539–1641.
[76] S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda. *Chemistry of Materials* 15 **2003** 1456–1465.
[77] G. H. Fredrickson, J. Bicerano. *Journal of Chemical Physics* 110 **1999** 2181–2188.
[78] S. D. Burnside, E. P. Giannelis. Chemistry Materials 7 **1995** 1597–1600
[79] J. Lange, Y. Wyser. *Revue Package Technology Science* 16 **2003** 149–158.
[80] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Polymer Science Chemistry* 31 **1993** 2493–2498.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**
[34] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459

résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes.[81] Les couches de silicates, ayant une surface spécifique très élevée (de l'ordre de 800m^2/g) donnent des améliorations spectaculaires du module, même lorsqu'elles sont présentes en très petites quantités dans un polymère.

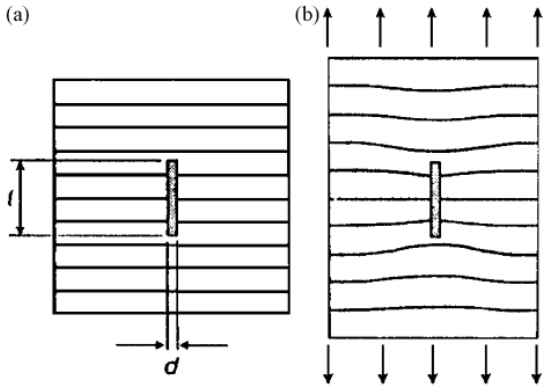


Figure 15. Mécanisme de renfort en matériaux composites.[24]

Cette explication a été toutefois remise en cause par certains auteurs pensant qu'une telle amélioration du module à des concentrations extrêmement faibles d'argile (soit 2-5 poids %) ne peut être attribuée simplement à la mise en place de couches de charges minérales de module plus élevé.[82] Une approche théorique propose un modèle où une couche de polymère est « modifiée » sur la surface de la charge qui possède ainsi un module beaucoup plus élevée que celui du polymère seul. Ce polymère « modifié » peut être considéré comme une région de la matrice polymère qui est physisorbée sur la surface du silicate, et sera donc rigidifiée par son affinité et son adhésion à la surface de la charge.

L'argile ayant des rapports de forme élevés, la zone de surface exposée au polymère est importante. Par conséquent, les augmentations significatives des modules avec des contenus de renforts aussi faibles ne sont pas surprenantes.[24]

I.8.3. Elasticité :

L'ajout d'une argile organiquement modifiée dans un polymère donne lieu à une amélioration significative du module de Young de la matrice. Par exemple, Gorassi [83] a rapporté une

[81] T. D. Fornes, D. R. Paul. *Polymer* 44 **2003** 4993–5013.
[24] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
[82] D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, E. P. Giannelis. *Polymer Composites* 19 **1998** 608–617.
[83] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, and al. *Polymer* 44 **2003** 2271–2279.

augmentation de 216 à 390 MPa pour des nancomposites PCL contenant 10% poids de MMT modifié par un ammonium. Une autre étude décrit une augmentation du module de Young de 120 à 445 MPA lors de l'addition de 8% poids d'argile modifiée par un ammonium dans le PCL.[84] Le même comportement a été noté dans le cas de nanocomposites de nylon-6 obtenus par polymérisation par ouverture du cycle de ε-caprolactam et ce, quelle que soit la méthode de préparation.[85]

Il a été démontré que l'augmentation du module est plus importante pour des nancomposites exfoliés. Ainsi, pour des nanocomposites intercalés à base de PMMA[86] ou PS[87] obtenus par polymérisation en émulsion, l'augmentation du module de Young est relativement faible, allant de 1,21 à 1,30 GPa pour le PMMA pur et le PMMA contenant 11,3 % poids de montmorillonite intercalée, respectivement. Ceci reflète l'inefficacité des structures intercalaires pour améliorer la rigidité des nanocomposites ainsi obtenus.

I.8.4. Contrainte à la rupture :

Pour les nanocomposites thermoplastiques (intercalés ou exfoliés), la contrainte à la rupture, qui exprime la résistance à la rupture que la matière peut supporter, avant sa rupture, peut varier fortement en fonction de la nature des interactions entre la matrice et le renfort. Les polymères chargés comme le nanocomposite exfolié nylon-6 préparé par différentes méthodes [88-90] ou les nanocomposites intercalés à base de PMMA[86] présentent une augmentation de la contrainte à la rupture, qui est en général expliqué par la présence de (PMMA) polaire et même d'interactions ioniques (nylon-6 greffé sur les couches) entre le polymère et les couches de silicate. Cette augmentation semble être beaucoup plus prononcée dans le cas du nylon-6, qui possède une structure exfoliée et des liaisons ioniques avec les couches de silicate. En ce qui concerne les nanocomposites à base de polypropylène,[91] aucune ou seulement une très légère amélioration de la contrainte de traction a été mesurée. Ce

[84] M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini. *Macromolecular Materials and Engineering* 287 **2002** 243–249.
[85] A. S. Zerda, A. J. Lesser. *Journal of Polymer Science Physics* 39 **2001** 1137–1146.
[86] D.C. Lee, L.W. Jang. *Journal of Applied Polymer Science* 61 **1996** 1117–1122.
[87] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini. *Journal Materilas Science* 33 **1998** 2883–2888
[88] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31 **1993** 983-986.
[89] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31 **1993** 1755-1758.
[90] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito, *Journal of Materials Research* 6 **1993** 1185-1189.
[91] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Journal of Applied. Polymer Science* 67 1998 87-92.

comportement peut s'expliquer en partie par le manque d'adhésion interfaciale entre PP apolaire et les silicates polaires.[29]

I.8.5. Allongement à la rupture :

L'effet des nanocomposites sur l'allongement à la rupture n'a pas été beaucoup étudié. Pour des nanocomposites intercalés de thermoplastiques tels que PMMA [86] et PS [92] ou des nanocomposites exfoliés-intercalés de PP, il a été noté que l'allongement à la rupture est réduit. Dans ce dernier cas, la baisse est très importante, passant de 150 à 105% pour une matrice PP pure et un microcomposite non intercalé contenant 6,9% en poids d'argile, respectivement.

Curieusement, une telle perte en allongement à la rupture ne se produit pas pour un élastomère époxy [93] ou des matrices de polyuréthanne polyol.[94] Au contraire, l'addition d'une nanoargile dans des matrices réticulées provoque une augmentation de l'allongement à la rupture.

I.8.6. Propriétés rhéologiques :

Il est important de comprendre la rhéologie des polymères après l'addition de nanocharge car ce paramètre régit la transformabilité du nanocomposite. Il est généralement établi que la viscosité des nancomposites à faible taux de cisaillement augmente avec la concentration en charge. [26] Très souvent, un comportement proche de celui du solide est observé, ce qui est attribué au bourrage physique ou à la percolation des couches de silicate réparties de façon aléatoire en raison de leur anisotropie.[13] Pour des taux de cisaillement élevés, un comportement d'amincissement par cisaillement est observé.[26] Il a été suggéré que ceci est le résultat de l'alignement des couches de silicate dans la direction du flux à taux de cisaillement élevé.

Dazhu et al [95] ont étudié en détail les propriétés rhéologiques des nanocomposites PS-Argile préparés avec des argiles modifiées organiquement. Il a été noté que plus la quantité d'argile augmentait plus l'indice d'écoulement diminuait.[34]

---

[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering* 28 **2000** 1-63
[92] M.W. Noh, D.C. Lee, *Polymer Bul* 42 **1999** 619-626.
[93] Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Chemistry Materials* 10 **1998** 1820-1826
[94] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chemistry. Materials* 10 **1998** 3769-3771.
[26] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 **2001** 1083–1094.
[13] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539–1641.
[95] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science Technology* 65 **2005** 1593–1600.

I.9. Caractérisation des nanocomposites :

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites deux outils sont couramment utilisés : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ils fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère.

I.9.1. *Analyse par diffraction de rayon X :*

Du fait à sa facilité d'utilisation et de sa disponibilité, la DRX est la plus couramment utilisée pour déterminer la structure du nanocomposite. Des études cinétiques de l'intercalation à l'état fondu de polymère sont même menées par cette technique.[13] Cette technique permet de déterminer les espaces entre les couches du silicate en utilisant la loi de Bragg:

$\sin\theta = n\lambda/2d$ où λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction, d la distance entre les plans réticulaires diffractionnels et θ est l'angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg.[29,96] Le contrôle de la position, de la forme et de l'intensité des réflexions des couches de silicate permet d'identifier la structure du nanocomposite.[13]

Les spectres sont réalisés soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses ($\varphi < 2\ \mu m$). Dans le premier cas, la réflexion permet d'accéder, en l'absence de toute orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl). Dans le second cas, la poudre est compactée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface (perpendiculaire à l'axe structural c). Ainsi, un diffractogramme effectué sur une lame orientée ne montrera que les raies (00l) correspondants aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe c.[97]

---

[34] A. Panwar, V. Choudhary, D.K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459.
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Revue Materials Science Engineering* 28 **2000** 1–63.
[96] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas. *Rev. Fire Materials* 24 **2000** 45–52.
[13] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539–1641.
[97] C. A. Jouenne. Ed. *Traité de céramiques et matériaux minéraux Septima*, **1990.**

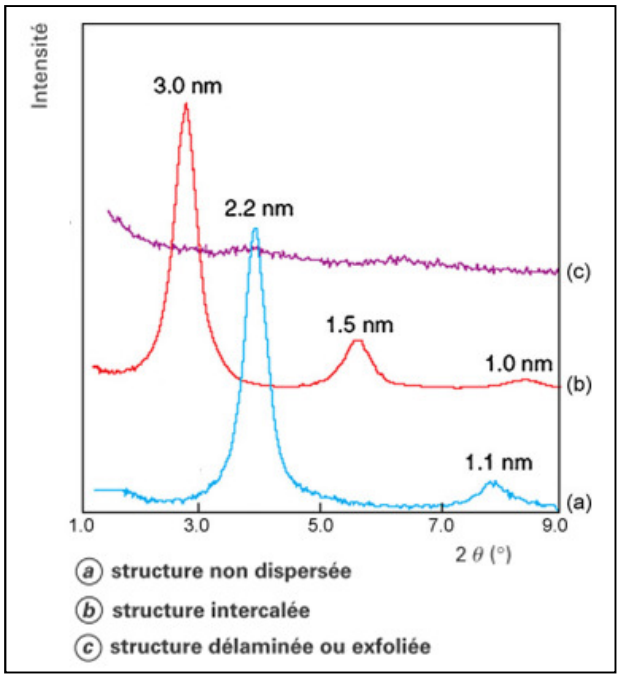


Figure 16. Résultat typique de DRX pour une série de mélange polymères-silicates modèles

La figure 16 illustre l'évolution du difractogramme selon le niveau de dispersion d'une montmorillonite modifiée dans une matrice thermoplastique.[24]

Pour les nanocomposites intercalés, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espacement entre feuillets d. Le gonflement de l'argile par la matrice polymère se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans [001] vers les petits angles. L'évolution de la largeur du pic à mi-hauteur est en outre un indicateur du degré de désordre lors du processus d'intercalation.[41] Pour les systèmes exfoliés, le pic de diffraction [001] n'est plus visible, soit parce que la distance entre les feuillets est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente.[9]

Notons toutefois que cette technique donne peu d'informations sur la répartition spatiale des couches de silicate ou les hétérogénéités structurelles dans les nanocomposites. En outre, certaines phyllosilicates ne présentent pas des réflexions basales bien définies. L'élargissement des pics et la diminution de l'intensité sont ainsi très difficiles à étudier de façon systématique. Par conséquent, il est nécessaire de coupler cette technique avec la *microscopie électronique à transmission* MET.

[24] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
[41] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. *Chemical Materials*. 8 **1998** 2628-2635.
[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

I.9.2. *Microscopie électronique à transmission :*

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interactions entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0.08 nm. Cette technique permet une compréhension qualitative de la structure interne du matériau et peut fournir des informations, dans l'espace réel dans une zone localisée sur la morphologie et les défauts de structures.[98-99]

L'échantillon, suffisamment mince, est placé sous un faisceau d'électron. Son image est projetée grâce à un système de lentilles magnétiques sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Le principal avantage de la microscopie électronique en transmission est donc de fournir une observation directe de la morphologie.
Du fait que les couches de silicate sont composées d'éléments tels que (Al, Si et O) plus lourds que ceux présents dans les intercouches et ses matrices environnantes (C, H et N), ils apparaissent plus sombres sur des images à fond clair. Une micrographie typique présentera une alternance de lignes sombres et claires correspondants respectivement à des sections de feuillets de silicates de 1 nm d'épaisseur et à la matrice polymère.[24] La (figure 17) est un exemple typique de micrographies MET obtenues pour un nanocomposite intercalé et exfolié.

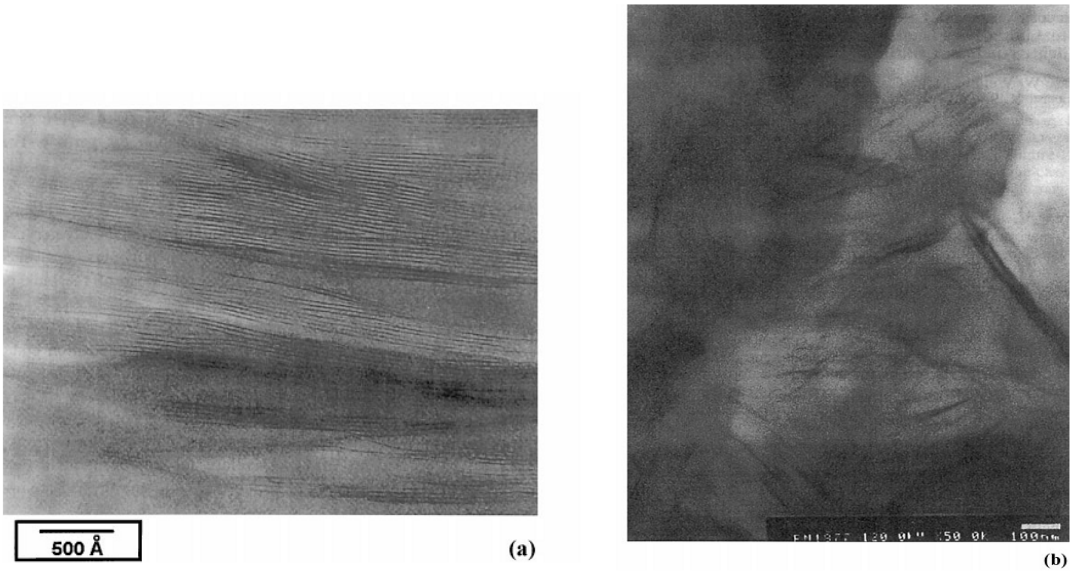


Figure 17. Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission pour des nanocomposites à base de polystyrène : (a) nanocomposite intercalé et (b) nanocomposite exfolié [29]

[98] J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai. *Polymer* 44 **2003** 4619–4624.
[99] A. B. Morgan, J. W. Gilman. *Journal of Applied Polymer Science* 87 **2003** 1329–1338.
[24] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198
[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Revue Materials Science Engineering* 28 **2000** 1–63.

Un autre avantage de la microscopie électronique en transmission est d'être capable d'imager, à une échelle mésoscopique, l'ordre à grande distance des argiles, mais aussi de révéler la grande flexibilité des argiles, en relation avec leur facteur de forme important.

A côté de ces deux techniques indispensables DRX et MET, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide ^{13}C (RMN ^{13}C) a également été utilisée pour la caractérisation de nanocomposites. VanderHart et coll. l'ont utilisé comme outil pour obtenir un meilleur aperçu sur la morphologie, la chimie de surface, et de manière plus limitée pour étudier la dynamique de l'exfoliation des nanocomposites argile-polymère.[100]
De même, la calorimétrie différentielle à balayage DSC permet de fournir des informations sur les phénomènes d'intercalation. Les interactions entre les chaînes de polymère et les espèces hôtes réduisent considérablement leur mobilité rotationnelle et transrationnelle, ce qui a pour conséquence d'augmenter leur température de transition vitreuse (Tg) et ce, en raison de l'élévation du seuil d'énergie nécessaire pour la transition.[24]

I.10 Nanocomposites à base de Polystyrène-argile :

Le polystyrène est un polymère commercial à faible coût d'ingénierie et très utilisé pour la préparation des nanocomposites. Il a reçu une attention considérable du fait de ses nombreuses propriétés.[101]

La qualité de dispersion de l'argile dans les nancomposites à base de PS est étroitement liée à la nature de l'argile, la nature du tensioactif utilisé pour modifier l'argile et la méthode de synthèse. Les argiles les plus utilisées sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite.

Parmi les méthodes de préparation des nanocomposites décrites précédemment, la polymérisation in situ est la plus prometteuse pour obtenir des nanocomposites de PS à structure exfoliée. Elle permet l'utilisation de divers solvants et de techniques de polymérisation afin d'accéder à une meilleure dispersion de l'argile à l'intérieure de la matrice polymère.

Le styrène peut être polymérisé par polymérisation radicalaire, cationique ou anionique. La polymérisation peut être conduite en masse, en solution, en suspension [102] ou en émulsion.[103]
Le choix du tensioactif utilisé pour modifier l'argile est très important. Des chaînes alkyles ou

[100] D. L. VanderHart, A. Asano, J. W. Gilman. *Macromolecules* 34 **2001** 19–22.
[24] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198.
[101] A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee. *Thermochimical Acta* 454 **2007** 1–22.
[102] S. Sain, B. B. Khatua. *Macromolecular Research* 1 **2011** 44-52.
[103] S. Qutubuddin, X. A. Fu, Y. Tajuddin. *Polymer Bulletin* 48 **2002** 143−149.

des groupements aromatiques permettent d'augmenter l'espace intercouche. Plusieurs travaux sont décrits dans la littérature portant sur l'utilisation de différents types de tensioactifs pour la préparation de nanocomposites PS-argile.

Le tableau 3 regroupe quelques tensioactifs utilisés pour la préparation de tels systèmes par polymérisation in situ.[34]

Les tensioactifs de type ammonium quaternaires ont été les plus largement utilisés du fait de leur synthèse facile et la possibilité de moduler aisément leur structures par l'introduction de chaînes alkyles, benzyles, hétérocycles… Des études portant sur l'utilisation de dérivés silanés, de sels alkyl phosphoniums, d'oligomères, de surfmers ont été aussi été décrites.

Plusieurs groupes de recherche ont utilisés des tensioactifs contenant des cycles benzéniques ou du vinylbenzène du fait que le benzène soit apte à réagir *via* des forces de Van de Waals avec les cycles benzéniques du styrène et du polystyrène.[105] La majorité des structures tensioactives à cycle benzénique décrites dans la littérature sont de type H (fonction polymérisable située dans la tête hydrophile). Des structures intercalées ont été obtenues pour ces tensioactifs conventionnels.[106]

Tableau 3. Liste des nanocomposites PS-argile préparés par polymérisation in-situ. [34]

Surfactants	Type d'argiles	Technique de polymérisation	Morphologies	Réf
Dodécylsulfate de sodium	*Lap*	Emulsion	Partiellement exfolié	107
Dodécylsulfate de sodium	*Bentonite*	Emulsion		108
Chlorure de benzyldiméthyltétradécylammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	109
Bromure d'octadécyltriméthyl ammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Sel de dodécyl imidazolium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Sel d'hexadécyl imidazolium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Sel d'octadécyl imidazolium	*MMT*	Masse	Intercalé	110
2,2-Azo bis(2-(1-2-hydroxyéthyl)-2-imidazolin-2-yl)propane)dihydrochlorure monohydraté	*Lap*	Emulsion	Partiellement exfolié	111
	VMT	Masse	Exfolié	112
γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	*MMT*		Partiellement exfolié	113

[34] A. Panwar, V. Choudhary, and D.K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30(5) **2011** 446–459.
[105] Y. Zhong, Z. Zhu, S. Q. Wang, *Polymer* 46 **2005** 3006–3013.
[106] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Spanacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli. *Journal of Materials Science* 33 **1998** 3883-2888.
[34] A. Panwar, V. Choudhary, and D.K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30(5) **2011** 446–459.
[107] R. Ruggerone, C.J.G. Plummer, N.N. Herrera, E. Bourgeat-Lami and J.AE. Manson. *Engineering Fracture Mechanics* 76 **2009** 2846–2855.
[108] S. Ugur, O. Yargi and O. Pekcan. *Applied Clay Science* 43 **2009** 447–452.
[109] F.A. Bottino, G.D. Pasquale, E. Fabbri, A. Orestano and A. Pollicino. *Polymer Degradation Stability* 94(3) **2009** 369–374.
[110] A. Samakande, R.D. Sanderson and P.C. Hartmann. *Eurpean Journal of Polymer* 45(3) **2009** 649–657.
[111] Z. Tang, D. Lu, J. Guo and Z. Su. *Materials Letters* 62 **2008** 4223–4225.
[112] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu and D. Chen. *Thermochimica Acta* 474 **2008** 1–7.
[113] J. He, Y. Shen, D.G. Evans. *Microporous and Mesoporous Materials* 109 **2008** 73–83.

Vinyl fonctionalisé		Masse	Intercalé	[114]
Oligomère dérivé de polyoxypropylène	*MMT*	Solution Masse	Exfolié Exfolié	[115]
	MMT	Solution	Intercalé	[116]
Bromure de (11-Acryloyloxyundécyl)diméthyl(2-hydroxyéthyl) ammonium (hydroxyéthyl surfmer)	*MMT*	Masse	Intercalés+ exfolié	[117]
Phénylacétophénone diméthylhexadécyl	*MMT*	Masse	Intercalé	[118]
Bromure d'hexadécyl pyridinium	*MMT*	Masse	Intercalé/ immiscible	[119]
Bromure d'hexadécyl quinolinium	*MMT*	Masse	Intercalé/ immiscible	[120]
Bromure d'octadécyltriméthylammonium	*Sap Ca*	Miniemulsion	Intercalé	[121]
Poly(diméthylsiloxane)	*MMT* *MMT*	Bulk Emulsion	Exfolié Intercalé	[122]
Oligomère de triméthyl ammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Oligomère de triéthyl ammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Oligomère de diméthylhexadécyl ammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	[123]
Octadécylamine	*MMT*	Masse	Intercalé	
Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Chlorure de benzalkonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Chlorure de vinylbenzylalkyldiméthylammonium	*MMT*	Masse	Exfoliés	[124]
2,2-Azobis (2-méthyl-N-[2-N,N,N-bromure de tributylammonium)-éthyl propionamide (ABTBA)	*MMT*	Masse	Intercalé+ exfolié	[125]
3-Sulfopropyl méthacrylate	*MMT*	Masse	Intercalé	[126]
CTAB	*MMT*	Masse	Exfolié	
CPC	*MMT*	Masse	Intercalé	[127]
ABTBA	*MMT*	In situ	Intercalé	[128]
Chlorure de N,N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-vinylbenzyl) ammonium	*MMT*	Masse	-	[129]
Triphénylhexadécylstibonium trifluorométhylsulfonate	*MMT*	Masse	Intercalé	[130]
Chlorure de N,N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-hydroxyméthylbenzyl) ammonium	*MMT*	Masse	Intercalés+ exfolié	
Chlorure de N,N-diméthyl-n-hexadécyl-(4-vinylbenzylammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	
Chlorure de N-Hexadecyltriphénylphosphonium	*MMT*	Masse	-Intercalé+ exfolié	
Tris-[Chlorure de 2-(diméthyloctadécylammonium) iso-propyl] phosphate	*MMT*	Masse	Intercalé+ exfolié	[131]
CTAB	*MMT*	In-situ	Exfolié	[132]

[114] K. Yoon, H. Sung, Y. Hwand, S.K. Noh and D. Lee. *Applied Clay Science* 38 **2007** 1–8.
[115] G. Wang, L. Zhang. *Applied Clay Science* 38 **2007** 17–22.
[116] M. Sikka, L. Cerini, S.S. Ghosh and K.I. Winey. J Polymer Science, Part B: Polymer Physics 34 1996 1443–1449.
[117] G. Chigwada, D. Wang, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 755–762.
[118] G. Chigwada, D. Wang, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 848–855.
[119] Z. Tong and Y. Deng. *Engineering Chemistry Research* 45 **2006** 2641–2645.
[120] Q. Zhao and E.T. Samulski. *Polymer* 47 **2006** 663–671.
[121] J. Shen, X. Cao and J. Lee. *Polymer* 47 **2006** 6303–6310.
[122] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiand and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 88 **2005** 382–393.
[123] X.A. Fu and S. Qutubuddin. *Journal of Colloid Interface Science* 283 **2005** 373–379.
[124] P. Uthirakumar, Y.B. Hahn, K.S. Nahm and Y.S. Lee. *J.ournal of European Polymer* 41 **2007** 1582–1588.
[125] F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Therias and J. Gardette. *Polymer* 46 **2005** 3571–3578.
[126] H.A. Essawy, A.S. Badran, A.M. Youssef and A. Hakim. *Macromolecular Chemistry Physics* 205 **2004** 2366–2370.
[127] P. Uthirakumar, K.S Nahm, Y.B. Hahn and Y.S. Lee. *Journal of European Polymer* 40 **2004** 2437–2444.
[128] D. Wang and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 82 2003 309–315.
[129] J. Wang, J. Du, J. Zhu and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 77 **2002** 249–252.
[130] G. Chen, S. Liu, S. Chen and Z. Qi. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 **2001** 1189–1193.
[131] M.B. Ko and J.Y. Jho. *Polymer Bull* 46 **2001** 315–322.
[132] X. Fu and S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807–813.

Sulfate de Magnesium	*MMT*	Emulsion	-	[133]
Sulfate d'Aluminum				[134]
Chlorure de vinylbenzyldiméthyldodécylammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	[135]
CTAB	*MMT*	Emulsion	Intercalé	[136]
Toluène-2,4-di-isocyanate	*MMT*	Emulsion	Intercalé	[137]
Bromure de vinylbenzyltriméthylammonium	*MMT*	Solution	Intercalé	[138]
	MMT	Emulsion	Intercalé	[139]
Chlorure de benzyldiméthyl tétradécylammonium	*MMT*	Emulsion	-	[140]
N,N-diméthyloctadécylamine	*MMT*	Emulsion	Intercalé+ exfolié	
N,N-diméthyloctadécylamine + 4-chlorovinylbenzyle	*MMT*	Emulsion	Exfolié	
Oligomères N,N-diméthyloctadécylamine +chlorure de polyhédral silsesquioxane	*MMT*	Emulsion	Exfolié	[141]
Chlorure d'Aryl-vinylbenzyltriméthylammonium	*MMT*	Emulsion	Exfolié	[142]
Chlorure d'allyl-triphényl-phosphonium	*MMT*	Solution	Intercalé	[143]
Tétradécylammonium flurohéctorite	*Hectorite*	Solution	Intercalé	
Octadécylammonium montmorillonite	*MMT*	Solution	Intercalé	
Dioctadécyldiméthylammonium montmorillonite	*MMT*	Solution	Intercalé	[144]
Vinylbenzyltriméthyl ammonium	*MMT*	Solution	Intercalé	[145]
Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	*MMT*	Emulsion	partiellement intercalé	[146]
Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	*MMT*	Emulsion	Partiellement intercalé	[147]
Vinylbenzyldiméthylhéxadécyl ammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	
Octadécyltributyl phosphonium	*MMT*	Masse	Intercalé	[148]
Vinylbenzyldiméthylhexadécyl ammonium	*Argile synthétique*	Masse	Exfolié	
Octadécyltributyl phosphonium	*Argile synthétique*	Masse	Intercalé	[149]
Méthacryloyloxyéthylhexadécyl diméthylammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	[150]
Pentylcarbazole–diméthylhexadécylammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Décarbazole–diméthylhéxadécylammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	
Décylcarbazole méthyldodécylammonium	*MMT*	Masse	Immiscible	[12]
Hexadécyltriphényl phosphonium	*MMT*	Masse	Exfolié	
Vinylbenzyldiméthylhexadécyl ammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	
Vinylbenzyldiméthylhydroxyéthyl ammonium	*MMT*	Masse	Intercalé	[151]
Hexadécyl pyridinium	*MMT*	Masse	Exfolié	

[133] G. Chen, S. Liu, S. Zhang and Z. Qi. *Macromolecular Rapid Communications* 21 **2000** 746–749.
[134] G. Chen, Y. Ma and Z. Qi. *Journal of Applied Polymer Science* 77 **2000** 2201–2205.
[135] A. Moet and A. Akelah. *Materials Letters* 18 **1993** 97–102.
[136] S. Ugur, O. Yargi, E. Gunister and O. Pekcan. *Applied Clay Science* 42 **2008** 39–49.
[137] H. Fu, C. Huang, J. Huang and F. Chang. *Polymer* 49 **2008** 1305–1311.
[138] Z. Tong and Y. Deng. *Polymer* 48 **2007** 4337–4343.
[139] D. Yei, H. Fu, Y. Chang, S. Kuo, J. Huang and F. Chang. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 45 **2007** 1781–1787.
[140] J. Gilman, C. Jackson, A. Morgan and R. Harris. *Chemistry Materiels* 12 **2000** 1866–1873.
[141] A. Akelah and A. Moet. *Journal of Materitry Science* 31 **1996** 3589–3596.
[142] G. Chen, Z. Qi and D. Shen. *Journal of Materials Research* 15 **2000** 351–356.
[143] G. Chen, Y. Ma and Z. Qi. *Journal of Science Materials* 44 **2001** 125–128.
[144] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan and C.A. Wilkie. *Chemistry Materials* 13 **2001** 4649–4654.
[145] D. Wang, J. Zhu, Q. Yao and C. Wilkie. *Chemistry Materials* 14 **2002** 3837-3843.
[146] C. Zeng and J. Lee. *Macromolecules* 34 **2001** 4098–4103.
[147] G. Chigwada, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Thermochimica Acta* 436 **2005** 121–131.
[148] J. Zhu, A.B. Morgan, F.J. Lamelas and C.A. Wilkie. *Chemistry Materials* 13 **2001** 3774–3780.
[149] C.R. Tseng, J.Y. Wu, H.Y. Lee and F.C. Chang. *Jornal of Applied Polymer Science* 85 **2002** 1370–1377.
[150] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini and O. Francescangeli. *Journal of Materials Science* 33 **1998** 2883–2888.
[12] X. Fu, S. Qutubuddin. *Materials Letters* 42 **2000** 12–15.
[151] M.W. Weimer, H. Chen, E.P. Giannelis and D.Y. Sogah. *Journal of American Chemical Society* 121 **1999** 1615–1616.

Vinylbenzyldiméthylhydroxyéthyl ammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	[152]
Vinylbenzyl ammonium	*MMT*	Emulsion	Immiscible	[153]
Chlorure de vinylbenzyldiméthyldodécylammonium	*MMT*	Masse	Exfolié	[154]
Dérives alkoxyamine	*MMT*	Masse	Exfolié	[154]
Dérivés de diphényléthylène	*MMT*	Solution	partiellement exfolié	[155]
Dérivés de diphényléthylène	*MMT*	Solution	partiellement exfolié	[156]
Initiateur radicalaire Monocationique	*MMT*	Solution	partiellement exfolié	[157]
Initiateur radicalaire bicationique	*MMT*	Solution	Exfolié	

- MMT : montmorillonite, FH, flurohéctorite, LAP : laponite, VMT : vermiculite, SAP : saponite.

Notons que d'autres modes de préparation de nanocomposites PS-argile moins conventionnels ont été utilisés. A titre d'exemple, nous en citerons la polymérisation en pseudo-dispersion de styrène en présence d'argile modifiée avec un tensioactif obtenu par quaternization d'aminopropyl poly(dimethylsiloxane) dans le CO_2 supercritique.[158] La morphologie du PS obtenu dépend étroitement de la concentration de l'argile modifiée. Les analyses DRX et TEM suggèrent une structure exfoliée mais concentrée à la surface extérieure des particules de PS. Les couches de silicates de l'argile se réagrègent dans la matrice du PS après moulage par compression.

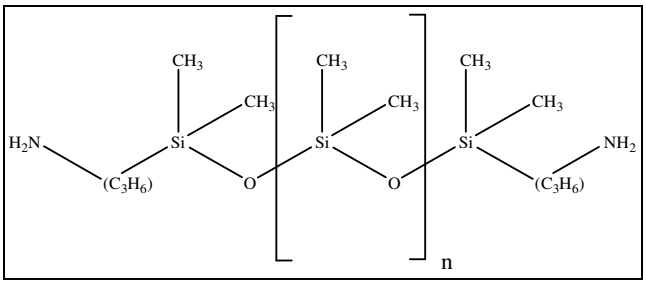


Figure 18. PDMS terminés par des groupements aminopropyl (AP-PDMS).[158]

La technique d'intercalation à l'état fondu a été aussi utilisée. Elle présente l'avantage de ne pas utiliser de solvants et est la méthode la plus compatible avec les procédés industriels. Les températures de traitement varient de 140°C à 220°C. La morphologie des nancomposites PS obtenus est dans la majorité des cas intercalée.

Le mélange en solution, étant une technique plus destinée à la préparation de nanocomposites faiblement polaires, est moins adapté pour la préparation de composites à base de PS.

[152] X. Fan, Q. Zhou, C. Xia, J. Mays and R. Advincula. *Langmuir* 18 **2002** 4511–4518.
[153] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays and R. Advincula. *Chemistry Materials* 13 **2001** 2465–2467.
[154] X. Fan, C. Xia, J. Mays and R. Advincula. *Langmuir* 19 **2003** 4381–4389.
[155] B. Chen and J.R.G. Evans. *Polymer* 49 **2008** 5113–5118.
[156] M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, R. Gupta and C. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 92 **2007** 1753–1762.
[157] D.J. Frankowski, M.D. Capracotta, J.D. Martin, S.A. Khan R.J. Spontak. *Chemistry Materials* 19 **2007** 2757–2767.
[158] Q. Zhao, E. T. Samulski. *Polymer* 47 **2006** 663–671

Toutefois quelques travaux ont été rapportés où le mode de dispersion se fait par agitation ou par sonification.[34]

I.11 Surfmers pour la préparation de nanocomposites :

L'utilisation de surfactant monomère (surfmer) pour la préparation de nanocomposites PS a été aussi décrite. Ces monomères tensioactifs ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur double nature, comme espèce tensioactive et monomère polymérisable.[159] En 1958 la première synthèse de «Savons vinyliques» a été reportée.[160]

Il a été reporté que l'utilisation de surfmers permet d'accéder à des nanocomposites PS exfoliés. Ceci est attribué à la copolymérisation du styrène avec le surfmer à l'intérieur des galeries de l'argile qui induit un mouvement important des couches d'argile permettant le phénomène d'exfoliation.[161] Fu et Qutubuddin ont synthétisé des tensioactifs cationiques de chlorure de vinylbenzyldiméthyldodécylammonium (VDAC) pour modifier la surface d'argile. Des structures exfoliées PS-argile ont été obtenues après polymérisation radicalaire en masse.[132,103]

Hartmann et coll.[2] ont décrit des surfmers de type bromure de (11-acryloyloxyundecyl)dimethyl(2-hydroxyethyl) ammonium et bromure de (11-acryloyloxyundecyl)dimethyléthylammonium pour la modification de MMT destinée à la préparation de nanocomposites de PS. La polymérisation radicalaire sans solvant a permis d'accéder à des structures exfoliées pour le deuxième tensioactif alors qu'un mélange de structures exfoliées/intercalées a été observé pour le premier.

Lorsque la polymérisation est conduite en présence de solvant, des nanocomposites intercalés ont été obtenus pour les deux tensioactifs ce qui peut s'expliquer par la compétition entre les molécules de solvant et de monomère pour pénétrer à l'intérieur des galeries de l'argile. Les nanocomposites préparés dans les deux cas présentaient une meilleure stabilité thermique et une augmentation de la température de transition vitreuse Tg par rapport au polystyrène.

---

[34] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459.
[159] A. M.Goni, D. C. Sherrington. *Polymer* 40 **1999** 1067–1079.
[160] H. H. Freedman, J. P. Mason, A. L. Medaila. *Journal of Organic Chemistry* 23 **1958** 76-80.
[161] W. A. Zhang, D. Z. Chen, H. Y. Xu, X. F. Shen, Y. E. Fang. *Journal of Eurpean Polymer* 39 **2003** 2323-2328
[132] X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807-813.
[103] S. Qutubuddin, X. Fu, Y. Tajuddin. *Polymer Bull* 48 **2002** 143-149.
[2] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson. *Polymer* 48 **2007** 1490-1499.

Zeng et Lee ont aussi obtenu des nanocomposites PS exfoliés lors de l'utilisation de surfmer de type bromure de 2-méthacryloyloxyéthylhexadécyldiméthylammonium (MHAB)[162]

Le travail décrit par Wilkie et coll. permet d'aboutir à la même conclusion. En effet l'utilisation d'une MMT modifiée avec un surfmer portant une fonction acrylique ou deux fonctions acryliques de part et d'autre de la structure permet d'accéder aux nanocomposites PS correspondants de morphologie exfoliée et ce à l'inverse des nanocomposites à base de poly méthylméthcrylate qui ne sont exfoliés que lors de l'utilisation du second monomère (diacyclique).[163]

L'effet de la structure de surfmers de type styrénique schématisés dans la figure ci-dessous sur les propriétés de nanocomposites de PS a été récemment décrit.[164]

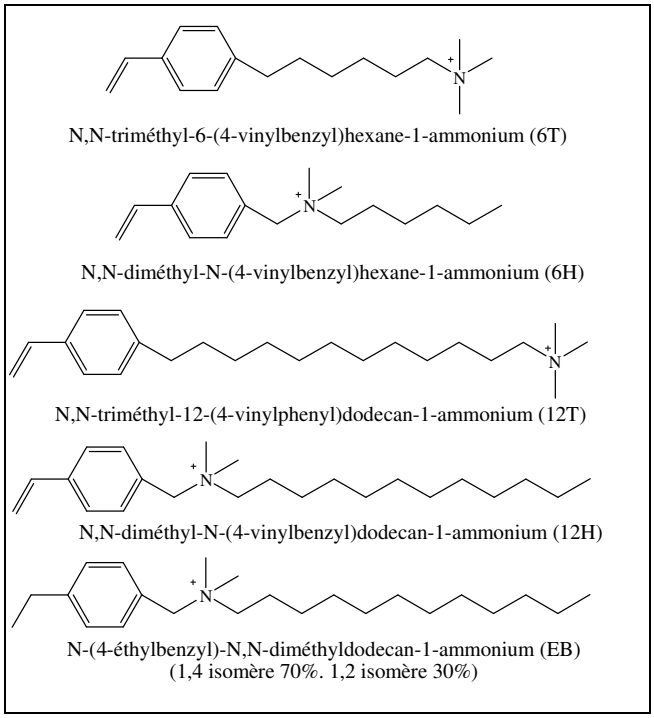


Figure 19. Surfmers styréniques.

Il a été ainsi démontré que les aspects importants pour le design de tensioactifs destinés à l'élaboration de nanocomposites bien dispersés et exfoliés sont :

1) La position de l'ion ammonium dans le tensioactif : le positionnement de celui-ci près de la tête (adjacent au groupe styrène) conduit à des structures exfoliées alors que sa

[162] C. Zeng, L. J. Lee. *Macromolecules* 34 **2001** 4098-5003.
[163] S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polymers for Advanced Technologies* 15 **2004** 225–231
[164] R. Simons, G. G. Qiao, C. E. Powell, S. A. Bateman. *Langmuir* 26 **2010** 9023–9031

localisation en queue (à la fin de la chaîne alkyle) conduit uniquement à des structures intercalées.

2) La présence d'un groupe polymérisable qui peut réagir avec le styrène en cours de polymérisation.
3) La solubilité de l'agent tensioactif dans le styrène : les tensioactifs solubles dans le styrène conduisent aux meilleurs systèmes dispersés, alors que les tensioactifs partiellement solubles ou insolubles conduisent à des morphologies intercalées.
4) La concentration de l'agent tensioactif échangé dans l'argile : 100% d'échange par rapport à la capacité d'échange cationique (CEC) est nécessaire pour préparer les systèmes dispersés.
5) La longueur de la chaîne alkyle : pour les argiles modifiées par des tensioactifs où la tête ammonium est adjacente à la partie polymérisable, il a été noté qu'une chaîne alkyle en 6 carbones ne conduit pas à une bonne dispersion à l'inverse d'une chaîne alkyle en C_{12}.

Pour cette étude, une amélioration des propriétés physiques des systèmes d'argile modifiées-polystyrène a été rapportée en particulier pour les composites les mieux dispersés.

I.12 Propriétés des nanocomposites de polystyrène : [34]

I.12.1. *Propriétés mécaniques :*

Divers groupes ont démontré que les structures exfoliées donnent une plus grande amélioration des propriétés mécaniques du polystyrène. He et coll.[165] ont montré que les particules de nanocomposites PS-MCM-48 silylés améliorent la résistance à la traction par 70 à 560% et les modules de Young de 7-10 fois. Toutefois, une diminution de l'allongement à la rupture a été observée. Uthirakumar et coll.[166] ont rapporté une amélioration de 50% du module de Young par ajout de 5% poids d'argile au PS en solution.

Notons toutefois, que certaines études ont montré l'effet inverse (baisse des propriétés mécaniques). Burmistr et coll.[167] ont préparé des nanocomposites de PS avec de la bentonite pure et modifiée. Il a été noté que lorsque les nanocomposites PS-argile sont préparés avec de la bentonite pure, une diminution de la résistance à la traction et de l'impact de Charpy (qui détermine la quantité d'énergie absorbée par un matériau au cours de fracture) est observée.

[34] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma, *Journal of Reinforced Plastics and Composites 30* **2011** 446-459.
[165] J. He, Y. Shen, D. G. Evans. *Microporous Mesoporous Materials* 109 **2008** 73–83.
[166] P. Uthirakumar, Y. B. Hahn, K. S. Nahm, Y. and S. Lee. *Journal of European Polymer* 41 **2007** 1582–1588.
[167] M. W. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov and al. *Polymer* 46 **2005** 12226–12232.

Une tendance à la hausse d'un maximum de 2% a été rapportée lorsque les nanocomposites ont été préparés avec la Bentonite modifiée.

Pour les structures non miscibles ou intercalées, une diminution de la résistance à la traction a été remarquée, qui pourrait être due à la formation de cavités dans la structure. L'interaction entre le polymère et l'argile s'affaiblit réduisant ainsi la force de cohésion entre les particules de la matrice. Ceci entraîne une diminution de la résistance à la traction et du poucentage d'allongement.

Etant donné que la majorité des structures nanocomposites de PS-argile décrites est de type intercalé, aucune amélioration significative des propriétés mécaniques n'est à notée.

I.12.2. Propriétés thermiques :

La stabilité thermique des nanocomposites de PS est augmentée par rapport au PS vierge et ce par ajout de faibles quantités d'argiles organiquement modifiées.

Zang et coll.[168] ont décrit la synthèse de trois tensioactifs de type ammonium quaternaires de polystyryle pour la modification de montmorillonite. L'argile modifiée par réaction avec le chlorométhyl polystyrène donne les nanocomposites les plus stables thermiquement.

Essawy et coll.[169] ont observé que les nanocomposites PS-argile modifés avec le chlorure de cetylpyridinium étaient stables au delà de 400°C comparativement au PS et aux nanocomposites à base de PS- argile modifiée par le CTAB. Uthirakumar et coll. [127] ont montré une augmentation de la température de début de dégradation de près de 35°C par l'ajout de 1% poids d'argile. Chen et coll.[130] ont observé l'augmentation de cette température de 11°C par addition de 5% poids d'argile modifiée par le CTAB.

Certains auteurs ont également étudié l'effet du mode de préparation des nanocomposites PS sur leurs propriétés thermiques. Chigwada et coll. ont observé que la stabilité thermique du PS était améliorée lorsque l'argile modifiée était ajouté au cours d'une polymérisation en masse comparativement à la méthode de mélange à l'état fondu.[170]

---

[168] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu, D. Chen. *Thermochimica Acta* 474 **2008** 1–7.
[169] H. A. Essawy, A. S. Badran, A. M. Youssef, A. Hakim. *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 **2004** 2366–2370.
[127] P. Uthirakumar, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, Y. S. Lee. *Journal of European Polymer* 40 **2004** 2437–2444.
[130] G. Chen, S. Liu, S. Chen, Z. Qi. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 **2001** 1189–1193.
[170] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiand. and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 88 **2005** 382–393.

D'autres auteurs ont montré que l'addition de l'argile certes augmente la température de début de dégradation, mais n'a aucun effet sur le processus de dégradation thermique.[171] Giannakas et coll.[172] ont étudié l'effet de différents solvants sur la stabilité thermique des nanocomposites. Ils ont montré que les T_{10} et T_{50} sont améliorées pour les nanocomposites préparés en utilisant le CCl_4 comme solvant plutôt que le $CHCl_3$.

I.12.3. *Propriétés rhéologiques :*

Très peu de travaux ont été menés sur la rhéologie des systèmes nanocomposites PS-argile. Dazhu et coll.[173] ont étudié en détail les propriétés rhéologiques de ces matériaux préparés avec une argile modifiée organiquement et ce en évaluant l'énergie d'activation du PS contenant des quantités variables d'argile à différentes vitesses de traverse (0,06 à 20 cm / min). Aucune tendance évidente n'a pu être mise en évidence. Ils ont également étudié l'indice de comportement à l'écoulement à des températures différentes pour divers nanocomposites et ont observé une diminution de cet indice lors de l'augmentation de la quantité d'argile organique qui peut s'expliquer par le stresse causé dans la matrice par ajout de nanocharges.

I.12.4. *Perméabilités à l'eau et à l'oxygène :*

Plusieurs études ont porté sur le rôle de différents types de nanocharges sur les propriétés barrière du PS. Giannakas et coll.[172] ont conclu que les nanocomposites PS étaient aptes à réduire de 23-54% et de 15-44% la perméabilité de PS à l'eau lorsqu'il est préparé avec le CCl_4 et le $CHCl_3$, respectivement. Ils ont également démontré que la perméabilité à l'eau diminue avec l'augmentation du contenu en argile. Les meilleures propriétés barrière ont été observées pour le nanocomposite PS-argile préparé avec 10% d'une argile modifiée avec le CTAB à une concentration égale à 3 fois la CEC.

I.13 Nanocomposites fluorés :

Peu de travaux ont été décrits dans la littérature sur l'utilisation de composés fortement fluorés pour la modification des argiles minérales [174] et la préparation de nanocomposites

[171] M. W. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov andal. *Polymer* 46 **2005** 12226–12232.
[172] A. Giannakas, C. G. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis, A. Ladavos. *Journal of European Polymer* 44 **2008** 3915–3921.
[173] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science and Technology* 65 **2005** 1593–1600.
[174] R. Valsecchi, M. Viganò, M. Levi, S. Turri, *Journal of Nanoscience. And Nanotechnology*. 8 **2008** 1835-1841.

correspondants. Le fluor est souvent introduit par un traitement chimique de l'argile afin d'augmenter sa capacité catalytique.[175]

Le processus d'échange ionique de l'argile par des tensioactifs fluorés a été aussi décrit.[176-177]

La préparation de ce type de structures hybrides constitue un concept intéressant pour combiner les propriétés spécifiques de l'argile avec celles des tensioactifs fluorés telles que l'inertie chimique, la stabilité thermique, la forte activité de surface, l'imperméabilité à l'eau et à l'huile…[178-179]

Il a été décrit que l'introduction d'agents tensioactifs fluorés dans l'espace intercalaire de l'argile a un effet drastique sur la nature de la cavité qui varie d'hydrophile à hydrophobe. L'espace vide entouré par des chaînes perfluoroalkylées, disponible pour l'inclusion de molécules organiques, donne lieu à des propriétés uniques telles que des faibles interactions entre les chaînes perfluoroalkyles et les molécules hôtes. Ces matériaux modifiés peuvent donc être utilisés comme adsorbants, matrices de molécules photofonctionnelles, milieu pour des réactions photochimiques … .[180]

De plus, du fait que les tensioactifs fluorés sont connus pour donner lieu à des comportements d'agrégation particuliers comparativement à leurs homologues hydrocarbonés, des phénomènes d'empilement peuvent être obtenus lorsque les groupements perfluoroalkylés sont combinés avec les matériaux lamellaires.

Di Gianni and coll. [181] ont décrit des sels d'ammonium quaternaires contenant des chaînes fluoroalkyles ou des polyéthers destinés à la préparation de nanocomposites par photopolymérisation. L'argile modifiée par un tensioactif fluoroalkylé a montré un meilleur degré d'intercalation qui permet d'accéder à des films photodurcis transparents possédant les meilleures propriétés mécaniques.

---

[175] A. Majid, S. Argue, D. Kingston, S. Lang. *Journal of Fluorine Chemistry* 128 **2007** 1012-1018.
[176] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, H. Inoue. *Langmuir 18* **2002** 891-896.
[177] T. Yui, S. R. Uppili, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Yoshida, H. Inoue. *Langmuir* 18 **2002** 4232-4239.
[178] G. L. Li, L. Q. Zheng, J. X. Xiao. *Journal of Fluorine Chemistry.* 130 **2009** 674-681.
[179] M. Abe, Curr. Opin. *Colloid and Interface Science*. 4 **1999** 354–356.
[180] Y. Matsuo. *J. fluorine Chemistry* 128 **2007** 336-343.
[181] D. Gianni, A.; Bongiovanni, R.; Conzatti, L.; Turri, S. *Journal of Colloid Interface Science* 336 **2009** 455-461.

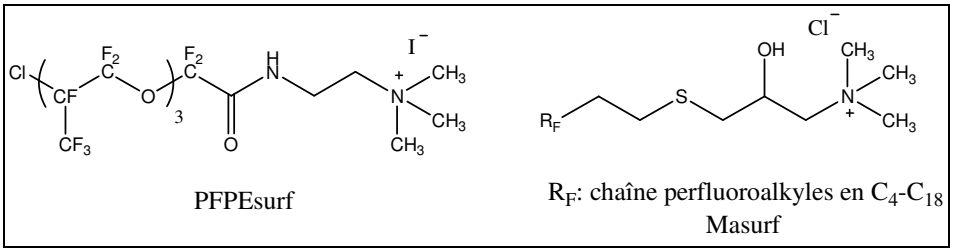


Figure 20. Structures du PTFEsurf et du Masurf [176]

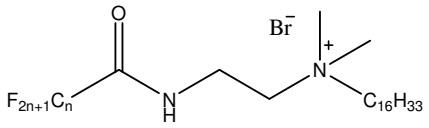
L'utilisation d'amphiphiles fluorés non ioniques de type oligomères de fluoroalkyl acryloylmorpholine [R_F-$(ACMO)_n$-R_F; R_F=$CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$], et oligomères de fluoroalkyl N,N-diméthylacrylamide R_F-$(DMAA)_n$-R_F; R_F=$CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$] a été décrite pour la modification d'une argile synthétique Sumecton SA.[182] Ces agents ont permis un élargissement conséquent de l'espace basale des couches d'argiles ce qui peut s'expliquer par le pouvoir dispersant de telles structures fluorées. Ces argiles utilisées pour la modification en surface de polymère PMMA ont permis d'augmenter l'oléophobicité du polymère du fait de l'orientation des segments fluoroalkylés dans la matrice.

La préparation de matériaux hybrides à base de tensioactifs polyfluorés cationiques et d'argiles comme nouveau microenvironnement pour des réactions chimiques a aussi suscité un intérêt particulier. En effet, l'utilisation de molécules fluorées comme solvant permet d'augmenter les interactions soluté-soluté au détriment des interactions soluté-solvant.[183-185]

Il a été démontré qu'il était possible d'intercaler dans l'argile différents tensioactifs fluorés, schématisés dans la figure 21,[186] à des quantités dépassant la capacité d'échange cationique CEC. Cette tendance est plus exacerbée pour des tensioactifs fluorés de type bromure de (perfluoroalkanoyl)aminoéthylhexadecyldimethylammonium (C_nF-S, où n indique le nombre de carbones dans la chaîne fluorée). Ainsi pour le tensioactif C_3F-S, la limite de saturation de l'adsorption est au-delà de 4,4 fois la CEC. La surface occupée par les molécules de tensioactif diminue dans l'ordre C_1F-S>C_2F-S>C_3F-S ce qui suggère que les tensioactifs

[176] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk and H. Inoue. *Langmuir* 18 **2002** 891-896
[182] H. Sawada, A. Takebayashi, M. Uejima, T. Murakami. *Polymer Advance Technology* 17 **2006** 479–483.
[183] (a) R. E. Grim. *Clay Mineralogy*; McGraw-Hill: New York, **1953**.
(b) B. K. Theng. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*; Adam Hilger: London, **1974**.
(c)VanOlphen, H.*An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: NewYork, **1977**.
(d) Shiramizu, H. *Clay Mineralogy*; Asakura-shoten: Tokyo, **1988**.
[184] G. Sposito, R. Prost. *Rev. Chemistry. 82* **1982** 553-573.
[185] (a) M. S. Whittingham, A. J. Jacobson. *Intercalation Chemistry* Eds.; Academic Press: New York, **1982**.
(b) M. Ogawa, K. Kuroda. *Rev. Chemistry*. 95 **1995** 399-438.
(c) T. Shichi, K. Takagi. *Journal of Photochemical. Photobiological* C1 **2000** 113-130.
[186] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.

forment une structure bicouche compacte dans laquelle les longues chaînes alkyles sont inclinées d'un angle de 35° par rapport à la surface de l'argile.[187]



n=1: C_1F-S
n=2: C_2F-S
n=3: C_3F-S

Figure 21. Tensioactifs fluorés CnF-S

Ces matériaux hybrides (argiles modifiées par tensioactifs fluorés) dispersés dans le benzène saturé avec l'eau ont été utilisée pour étudier le comportement photochimique du rose de Bengal (RB) comme molécule sonde.[177] L'étude de diffraction de rayons X aux petits angles a montré une expansion de la distance intercouche de 3 nm pour l'argile sèche à 3,8 nm après sa dispersion dans la solution de benzène (pour n=3). Les molécules du RB sont formées un complexe avec les molécules de tensioactif ce qui s'est manifesté par un déplacement significative du maximum d'absorption et de fluorescence vers le rouge comparativement aux solutions aqueuses.

I.14. Avantages et application des nanocomposites :

Comme décrit précédemment, les matériaux nanocomposites polymères présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrière, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme.[188]

Le fait que ces propriétés soient accessibles pour des taux de renforts faibles, constitue aussi un avantage appréciable : ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques.

De plus, les systèmes possédant des propriétés thermodynamiques de mélange favorables, permettent d'incorporer les organoargiles en dernière étape de la fabrication du polymère (extrusion, injection, moulage par compression). Ces nanocomposites à base de polymère sont

[187] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir* 18 **2002** 2265-2272.
[177] T. Yui, S. R. Uppili, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Yoshida, H. Inoue *Langmuir* 18 **2002** 4232-4239.
[188] D. Schmidt, D. Shah, E. P. Giannelis. *Current Opinion in Solids State and Materials* 6 **2002** 205–212.

ainsi adaptables à la majorité des techniques de mise en forme usuelles ce qui est un point positif pour leur commercialisation (coût).

Les caractéristiques attrayantes des nanocomposites polymère-silicate leur ouvre d'ors et déjà une variété d'applications industrielles. Nous donnons à titre d'exemple : l'automobile (réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs), construction (sections de construction et panneaux structurels), aérospatiale (panneaux ignifuges et composants hauts performants), les emballages alimentaires, textiles, etc.

I.15. Les limites des nanocomposites

Les nanocomposites ont leurs propres limites intrinsèques notamment techniques mais sont également confrontés au problème de leur coût.

Une des problématiques est le contrôle de la taille, la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice qui confère au matériau ses propriétés spécifiques. Il est nécessaire de développer de nouvelles techniques et procédés pour atteindre la phase d'industrialisation et surmonter les incompatibilités des méthodes antérieures vis-à-vis de la taille nanométrique.

L'essentiel du surcoût provient du traitement de l'argile et de sa dispersion dans le polymère, à cet égard, les démarches visant à incorporer une argile non traitée peuvent se révéler fructueuses pour certaines applications, mais il convient de renoncer à l'idée initiale du matériau miracle et versatile.

Le passage à une production de masse et une baisse des coûts est essentiel pour éviter que les nanocomposites ne se cantonnent à des marchés de niche, comme dans le secteur de l'aéronautique pouvant accepter un surcoût au profit de la performance, ou à des applications beaucoup plus ciblées qui ne peuvent être obtenues que grâce aux propriétés uniques des nanocomposites.

C'est à partir de l'ensemble de ces constatations que nous avons synthétisé de nouveaux tensioactifs polymérisables fluorés ou hydrocarbonés afin de les utiliser pour la préparation d'organoargiles.

Les startégies de synthèse ainsi que les propriétés physico-chimiques des tensioactifs seront décrits dans le chapitre 2.

Chapitre II

Tensioactifs polymérisables

Partie A.

Synthèse des tensioactifs polymérisables

Chapitre II

Tensioactifs polymérisables

Partie A : *Synthèse des tensioactifs*

Introduction

Les molécules décrites dans ce chapitre sont à la base des renforts de polystyrène envisagés dans le chapitre 3. Elles seront destinées en premier temps pour la modification de la momorillonite sodée « Cloisite® Na^+ » puis dans un second temps, pour générer les nanocomposites de polystyrène-argile.

Les tensioactifs synthétisés appartiennent à la classe des tensioactifs polymérisables (surfmers). Cette terminologie découle de « **SURF**actant mono**MER**s. Leur double caractère tensioactif et polymérisable leur ouvre de nombreuses applications notamment pour le développement de réactions à tailles nanométriques et de milieux structuraux avec des géométries définies. Ils peuvent aussi être intégrés dans les films de latexes, greffés par décharge corona ou plasma et utilisés pour la synthèse de nanomatériaux.

Les molécules tensioactives envisagées dans cette thèse sont de trois types :

- Tensioactifs fluorés polymérisables
- Tensioactifs hydrocarbonés polymérisables
- Tensioactifs classiques fluorés ou hydrocarbonés.

II.A.1. Tensioactifs fluorés polymérisables :

La première série de composés est schématisée dans la figure 22

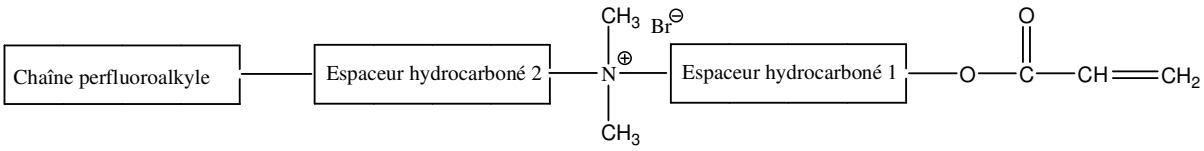


Figure 22. Structure générale de tensioactifs fluorés polymérisables

Ces structures sont constituées d'une chaîne perfluoroalkylée ($R_F = C_nF_{2n+1}$), d'une tête polaire de type ammonium quaternaire et d'une fonction polymérisable de type acrylique. Deux espaceurs hydrocarbonés ont été incorporés dans la structure : le premier reliant l'unité ammonium et la fonction acrylique et le deuxième espaceur reliant la chaîne hydrophobe perfluoroalkylée à la tête polaire ammonium. Ils permettent de moduler le caractère hydrophobe des tensioactifs voire de modifier leur exfoliation.

La formule développée de cette série de composés est schématisée ci-dessous (figure 23)

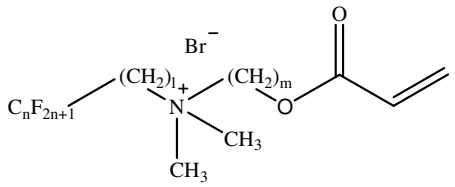


Figure 23. Structure de tensioactifs fluorés polymérisables

Ces composés sont codifiés de la manière suivante : F.n-l-m où n correspond aux nombres d'atomes de carbone dans la chaîne perfluoroalkylée C_nF_{2n+1}, l le nombre d'atomes de carbone présents dans l'espaceur reliant la chaîne fluorée à la tête ammonium et m est le nombre d'atomes de carbone dans le second espaceur.

Nous nous sommes intéressés à moduler séparément les paramètres suivants :

- La longueur de la chaîne perfluoroalkylée C_nF_{2n+1} : $C_nF_{2n+1} = C_4F_9$, C_6F_{13}, C_8F_{17} ce qui correspond respectivement à n= 4, 6, 8.
- La longueur de l'espaceur entre cette chaîne fluorée et la tête polaire ammonium quaternaire l= 4, 6, 11.
- La longueur de l'espaceur entre la tête polaire ammonium quaternaire et la terminaison acrylique polymérisable : m= 2 et 11.

Le but étant d'établir une éventuelle relation structure-activité de surface.

II.A.2. Tensioactifs hydrocarbonés polymérisables :

Les composés appartenant à cette catégorie sont schématisés dans la figure 24

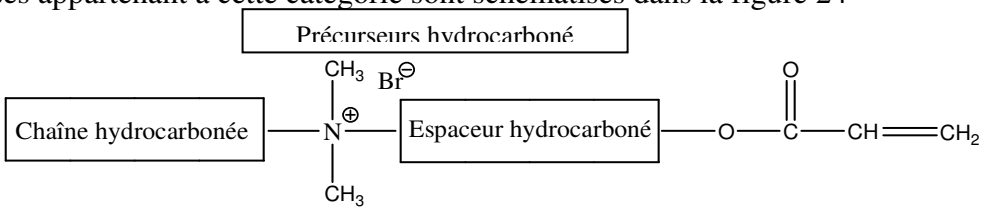


Figure 24. Structure générale de tensioactifs hydrocarbonés polymérisables

Leur structure est constituée d'une queue hydrophobe hydrocarbonée, d'une tête polaire de type sel d'ammonium quaternaire et d'une partie acrylique polymérisable. Ces deux dernières fonctions sont reliées par un espaceur hydrocarboné de taille variable. La formule développée des surfmers hydrocarbonés est donnée dans la figure 25.

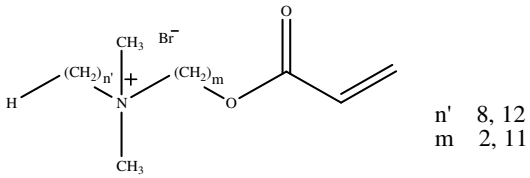


Figure 25. Tensioactifs hydrocarbonés polymérisables envisagés

Les paramètres structuraux que nous avons choisis de faire varier séparément sont :

- La longueur de la chaine alkyle : respectivement n'= 8 et 12
- La longueur de l'espaceur entre la tête polaire ammonium quaternaire et la terminaison acrylique polymérisable : m= 2 et 11.

La variation de ces paramètres devrait avoir un impact important dans un premier temps, sur les propriétés de surface des tensioactifs correspondants et en second temps, sur les phénomènes d'intercalation lors de leur utilisation pour la modification de l'argile et par conséquence sur la morphologie des nanocomposites correspondants.

Ces molécules sont codées H.n'-m avec n'est le nombre d'atomes de carbone dans la chaine hydrocarbonée et m le nombre d'atomes de carbone dans l'espaceur. A titre d'exemple H.8-11 correspond à une molécule à chaîne octyl et un espaceur undecyl comme schématisé dans la figure 26.

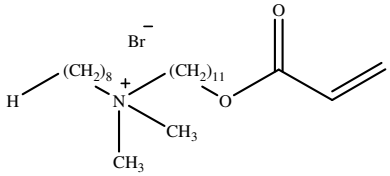


Figure 26. Tensioactif H.8-11

II.A.3. Tensioactifs non polymérisables :

A côté de ces monomères tensioactifs, nous nous sommes aussi intéressés à synthétiser leurs homologues non polymérisables. Le but étant de mettre en exergue l'effet de la fonction acrylique sur les propriétés de surface des tensioactifs et sur la morphologie de l'argile modifiée dont sont issus des nanocomposites de polystyrène correspondants.

Deux tensioactifs ont été ainsi synthétisés. Le premier est un tensioactif fluoré codifié F.6-6-N-12 portant une chaîne perfluorohexyle $C_nF_{2n+1}= C_6F_{13}$, un espaceur en C_6 entre cette chaîne et l'unité ammonium qui porte une chaine hydrocarbonée dodécyle. La structure est schématisée ci-dessous (figure 27).

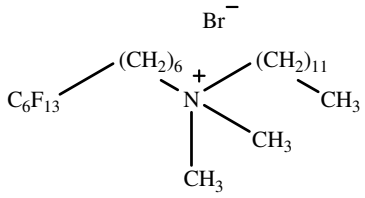


Figure 27. Structure du tensioactif fluoré F.6-6-N-12

Le deuxième tensioactif est l'homologue hydrocarboné noté H.8-N-12 où la tête ammonium porte en plus des deux groupements méthyles des chaînes octyle et dodécyle.

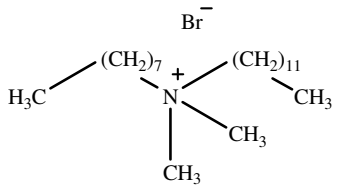
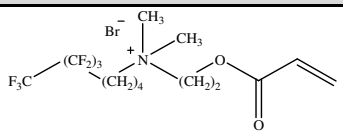
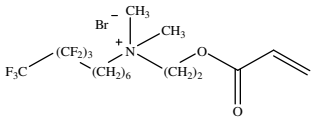
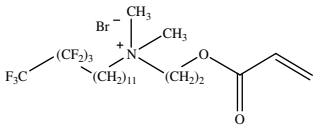
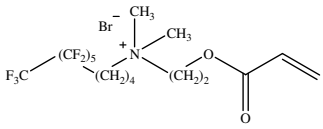
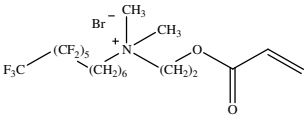
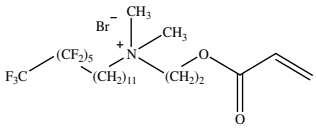
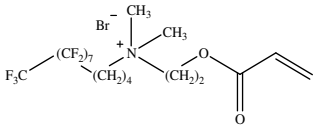
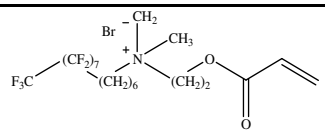
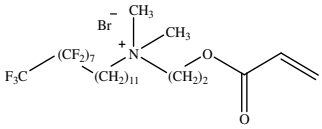
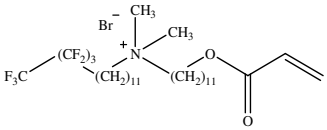
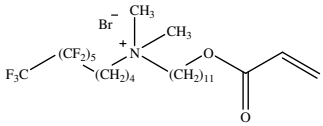
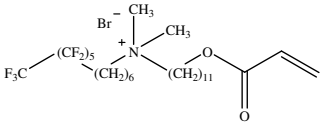
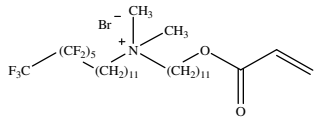
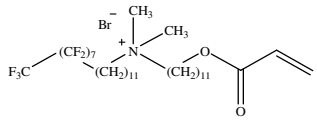
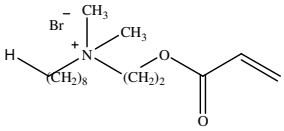
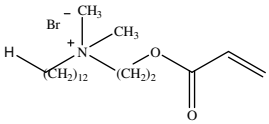
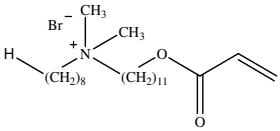
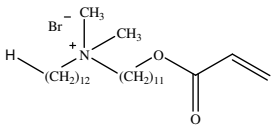
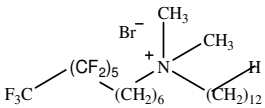
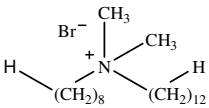


Figure 28. Structure du tensioactif hydrocarboné H.8-N-12

Le tableau 4 présente la codification donnée pour l'identification des différentes structures en fonction des différents paramètres moléculaires.

Tableau 4. Code attribué aux tensioactifs polymérisables fluorés (F.n-l-m) et hydrocarbonés (H.n'-m) et aux tensioactifs non-polymérisables en fonction des paramètres moléculaires

Composés	Codes	Structures	n	l	m	n'	m'
Composé 1	F.4-4-2		4	4	2	-	-
Composé 2	F.4-6-2		4	6	2	-	-
Composé 3	F.4-11-2		4	11	2	-	-
Composé 4	F.6-4-2		6	4	2	-	-
Composé 5	F.6-6-2		6	6	2	-	-
Composé 6	F.6-11-2		6	11	2	-	-
Composé 7	F.8-4-2		8	4	2	-	-

Composé 8	F.8-6-2		8	6	2	-	-
Composé 9	F.8-11-2		8	11	2	-	-
Composé 10	F.4-11-11		4	11	11	-	-
Composé 11	F.6-4-11		6	4	11	-	-
Composé 12	F.6-6-11		6	6	11	-	-
Composé 13	F.6-11-11		6	11	11	-	-
Composé 14	F.8-11-11		8	11	11	-	-
Composé 15	H.8-2		-	-	2	8	-
Composé 16	H.12-2		-	-	2	12	-
Composé 17	H.8-11		-	-	11	8	-
Composé 18	H.12-11		-	-	11	12	-
Composé 19	F.6-6-N-12		6	6	-	-	12
Composé 20	H.8-N-12		-	-	-	8	12

II.A.4. Résultats expérimentaux :

Nous représentons, dans ce qui suit, le mode d'obtention des différentes séries de composés ainsi que leur caractérisation par les méthodes spectroscopiques classiques (R.M.N ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge…)

II.A.5. Stratégies de synthèse :

Nous allons aborder les différentes stratégies de synthèse envisagées afin d'obtenir les monomères tensioactifs décrits précédemment.

II.A.5.1. *Tensioactifs fluorés polymérisables*

Les voies de synthèse envisagées pour accéder aux surfmers fluorés sont décrites dans le schéma de rétrosynthèse -figure 29. Deux voies de synthèse s'offraient à nous pour la préparation de ces dérivés. La première stratégie consiste à faire réagir des amines fluorées (en rouge) sur le 2-bromoéthylacrylate ou le 11-bromoundecylacrylate (en vert). La seconde stratégie consiste en la réaction des dérivés aminoacryliques (en vert) et des précurseurs fluorés bromés (en bleu).

Dans les deux approches, nous avons choisi d'introduire la fonction polymérisable à la dernière étape de synthèse et ce, pour deux raisons principales :

1- Eviter les problèmes de purification et d'isolation due à la formation d'intermédiaires possédant une activité de surface (notamment polyélectrolytes) qui sont généralement peu solubles dans les solvants organiques.
2- Eviter la polymérisation prématurée des monomères lors de leur synthèse. L'utilisation d'inhibiteur de polymérisation est souvent recommandée.

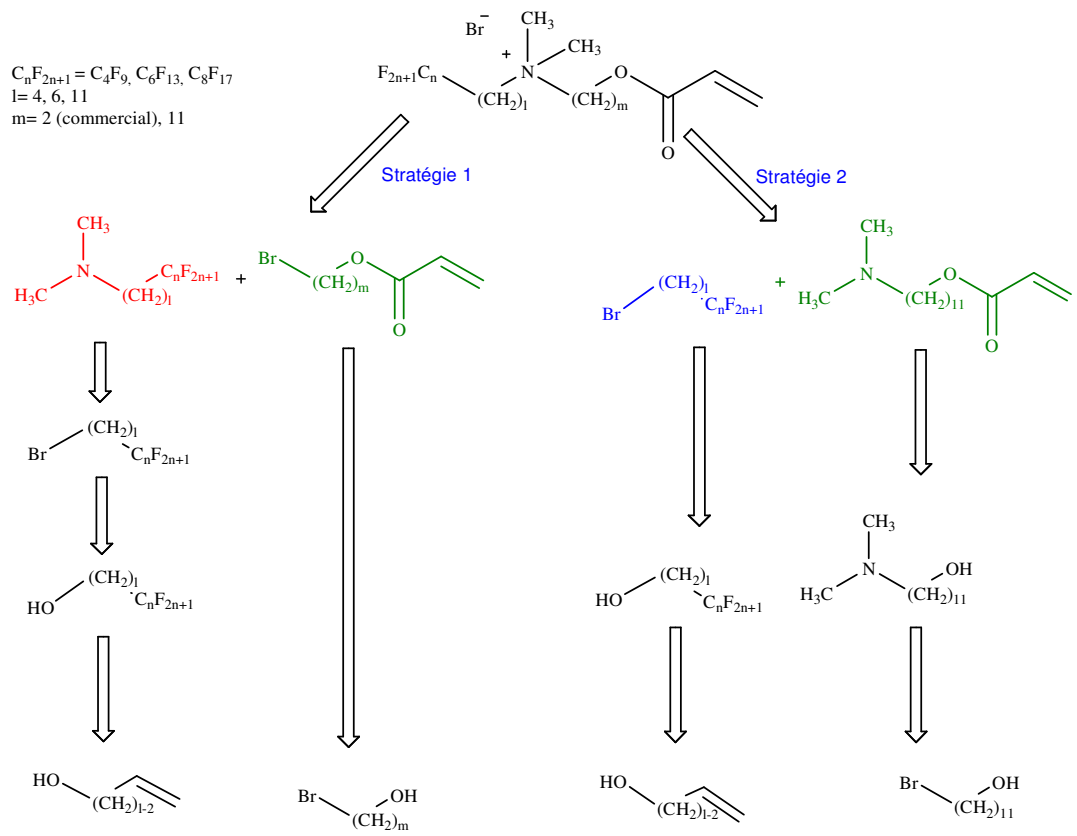


Figure 29. Stratégie de synthèse des tensioactifs polymérisables fluorés

II.A.5.2. *Tensioactifs hydrocarbonés polymérisables H. n'-m*

Les tensioactifs réactifs hydrocarbonés ont été préparés selon le schéma réactionnel décrit dans la figure 30 à partir des synthons communs à l'ensemble des surfmers (hydrocarbonés ou fluorés) les amines dimethylées polymérisables.

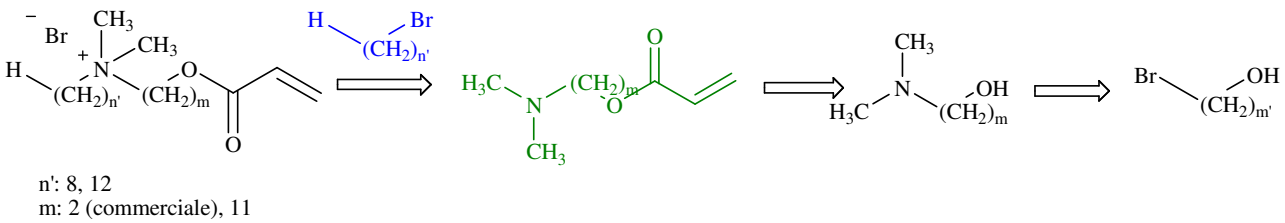


Figure 30. Stratégie de synthèse des tensioactifs polymérisables hydrocarbonés

II.A.5.3. *Tensioactifs non polymérisables F.6-6-N-12 et H.8-N-12*

La préparation de ces tensioactifs est envisagée selon le chemin réactionnel décrit dans la figure 31 a partir de la N,N-dimethyldedecylamine commerciale et le bromure de 6-perflurohexylhexyle ou le bromure d'octyle respectivement.

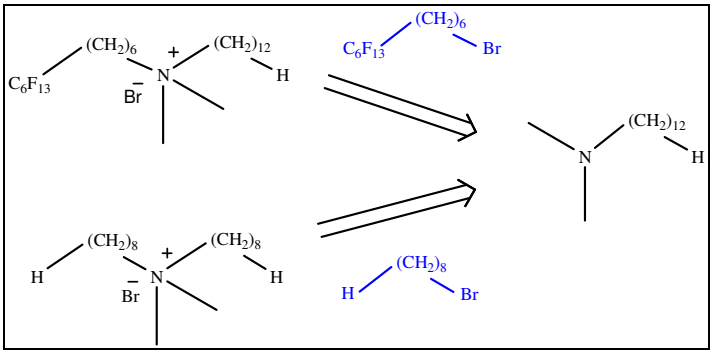


Figure 31. Préparation des tensioactifs non polymérisables

II.A.6. SYNTHESE

II.A.6.1. Synthèse des Tensioactifs fluorés polymérisables

II.A.6.1.1 Stratégie 1 :

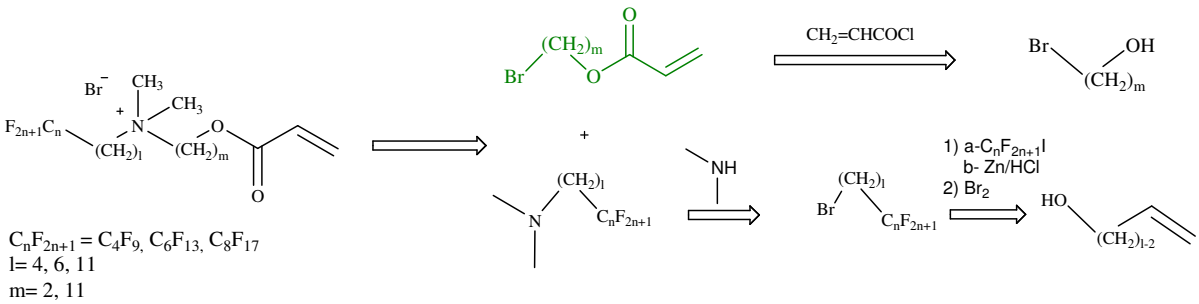


Figure 32. Première stratégie pour la synthèse des tensioactifs fluorés polymérisables

A/ Synthons fluorés : les bromures fluorés

La synthèse des amines fluorés schématisés dans la figure 32 nécessite au préalable de préparer les bromures fluorés à chaîne longue et ce, à partir des alcools correspondants.

a. Préparation des alcools fluorés

La préparation des alcools fluorés à chaîne longue se fait par l'action d'un iodure perfluoré sur un alcool oméga insaturé (voir la figure 33). Cette réaction se fait en deux étapes successives : l'addition radicalaire du R_FI sur l'alcène puis la réduction de l'adduit iodé.

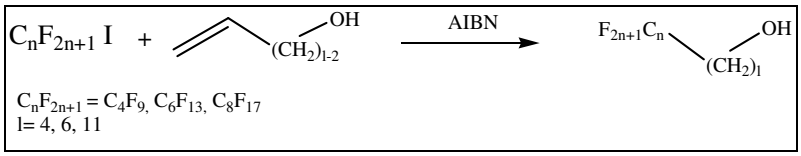


Figure 33. Schéma de synthèse des alcools fluorés

- ***Addition de Brace :***[189-190]

L'iodure perfluoroalkylé R_FI est additionné sur l'alcool insaturé en présence d'un agent radicalaire l'Azobisisobutyronitrile VAZO® 67 (AIBN) de la famille des AZO fourni par la société Dupont. Cette addition radicalaire est connue sous le nom d'***addition de Brace***. L'adduit fluoré obtenu est utilisé dans la seconde étape sans aucune purification.

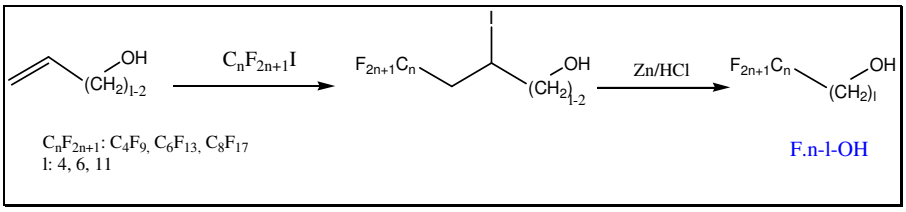


Figure 34. Protocole général de l'addition de Brace

- ***Réduction de l'adduit fluoré***

La réduction de l'adduit (figure 34) peut se faire à l'aide de trois agents réducteurs décrits dans la littérature : l'hydrure de tributyl étain (tBu_2SnH),[191] l'hydrure d'aluminium et de Lithium ($AlLiH_4$) et un mélange de Zn/HCl.

Les travaux menés auparavant au laboratoire[192] sur cette réaction en série fluorée ont montré que le premier réducteur présente l'inconvénient de générer plusieurs produits secondaires difficilement isolables avec des taux de conversion de l'ordre de 85%. L'hydrure d'aluminium et de lithium, même s'il permet d'accéder à des produits purs après simple recristallisation dans l'acétonitrile, les rendements restent moyens (55-60%) du fait des nombreuses extractions nécessaires pour le traitement du brut réactionnel.

Le mélange ***Zn/HCl*** [193] constitue le meilleur milieu réducteur puisqu'il donne accès à des alcools fluorés purs par recristallisation dans l'acétonitrile ou par simple distillation au Kugelrohr. Les rendements varient de 70-90%.

[189] N. O. Brace. *Journal organic Chemistry*. 93 **1999** 1-26.
[190] N. O. Brace. *Journal organic Chemistry*. 27 **1962** 4491-4498.
[191] H. Shao, W.-D. Meng, F-L. Qing. *Journal of Fluorine Chemistry* 125 **2004** 721–724.
[192] P. Thébault. Élaboration de surfaces métalliques à visée anti-microbienne. *Thèse de doctorat* **2007.**
[193] G. Gambaretto, L. Conte, G. Fornasieri, C. Zarontonello, D. Tonei, A. Sassi, R. Bertani. *Journal of Fluorine Chemistry* 121 **2003** 57-63.

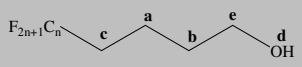
Tableau 5. Tableau regroupant les rendements des alcools fluorés[194-195]

F.n-l-OH	n	l	Aspect	Rendement %
F.4-4-OH	4	4	Liquide incolore	69
F.4-6-OH	4	6	Liquide incolore	72
F.4-11-OH	4	11	Liquide incolore	75
F.6-4-OH	□	4	Liquide incolore	73
F.6-6-OH	□	6	Liquide incolore	78
F.6-11-OH	□	11	Liquide incolore	82
F.8-4-OH	□	4	Liquide incolore	74
F.8-6-OH	□	6	Liquide incolore	81
F.8-11-OH	□	11	Liquide incolore	88

- *Caractérisation : R.M.N ^1H*

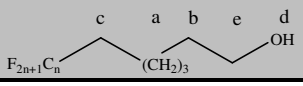
Les spectres R.M.N ont été effectués dans le $CDCl_3$/TMS et sont en accord avec les structures proposées. Nous présenterons l'attribution des différents signaux pour les alcools F.n-l-OH

Tableau 6. Caractéristiques R.M.N ^1H des alcools perfluorés F.n-l-OH (n=4, 6 et 8, l=4, 6 et 11)
(s : singulet, t : triplet, tt : triplet détriplé, m : multiplet)
(J (Hz) : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)



n: 4, 6, 8

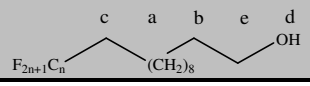
		a	b	c	d	e
F.4-4-OH	γppm	1,16	1,45	1,96	2,12	3,79
	J Hz			$^3J_{Ha-Hc}$=8,3, J_{H-F}= 19,1	-	J=7,3
	M	m	m	tt	s	t
	I	2	2	2	1	2
F.6-4-OH	γppm	1,18	1,55	1,76	2,21	3,67
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,2, J_{H-F}= 19,6	-	^3J=9,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	2	2	2	1	2
F.8-4-OH	γppm	1,36	1,46	1,76	2,11	3,71
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,5, J_{H-F}= 18,74	-	^3J=7,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	2	2	2	1	2



		a	**b**	**c**	**d**	**e**
F.4-6-OH	γppm	1,32	1,53	1,85	2,23	3,68
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,1, J_{H-F}=16,2	-	^3J=7,4
	M	m	m	tt	s	t
	I	6	2	2	1	2
F.6-6-OH	γppm	1,22	1,69	1,96	2,36	3,64
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,9, J_{H-F}=19,5	-	^3J=8,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	6	2	2	1	2

[194] C. Benbayer, S. Saidi-Besbes, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, A. Derdour. *Journal of Colloid and Interface Science* 408 **2013** 125–131.
[195] L. Caillier. *Composés fluorés antimicrobiens : Synthèse de monomères, élaboration de polymères, études physico-chimiques et biologiques*. *Thèse de doctorat* **2007.**

F.8-6-OH	γppm	1,23	1,71	1,83	2,34	3,72
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=9,1, J_{H-F}=18,7	-	^3J=8,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	6	2	2	1	2



		a	b	c	d	e
F.4-11-OH	γppm	1,32	1,62	1,92	2,25	3,69
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,1, J_{H-F}=19,8	-	^3J=7,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	16	2	2	1	2
F.6-11-OH	γppm	1,22	1,69	1,96	2,31	3,65
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,1, J_{H-F}=18,6	-	^3J=8,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	16	2	2	1	2
F.8-11-OH	γppm	1,23	1,72	1,84	2,34	3,75
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,1, J_{H-F}=17,6	-	^3J=9,1
	M	m	m	tt	s	t
	I	16	2	2	1	2

b. Synthèses des synthons bromés

Cette étape se fait par une réaction d'halogénation (figure 35), par l'action du brome sur les alcools fluorés décrits précédemment. Les synthons bromés sont obtenus purs après purification sur chromatographie sur colonne (éluant : dichlorométhane) avec des rendements variant de 55-75% et près à être utilisés pour la synthèse des sels d'ammonium quaternaire.

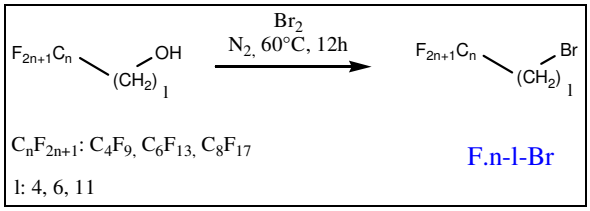


Figure 35. Protocole de préparation des synthons bromés

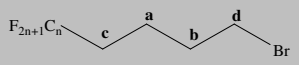
Tableau 7. Tableau regroupant les rendements des bromures fluorés

F.n-l-Br	n	l	Aspect	Rendement %
F.4-4-Br	4	4	Liquide incolore	55
F.4-6-Br	4	6	Liquide incolore	61
F.4-11-Br	4	11	Liquide incolore	63
F.6-4-Br	6	4	Liquide incolore	60
F.6-6-Br	6	6	Liquide incolore	63
F.6-11-Br	6	11	Liquide incolore	65
F.8-4-Br	8	4	Liquide incolore	65
F.8-6-Br	8	6	Liquide incolore	70
F.8-11-Br	8	11	Liquide incolore	74

- ***Caractérisation R.M.N ^1H***

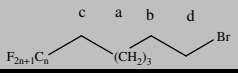
Les spectres R.M.N ont été effectués dans le $CDCl_3$/TMS et sont en accord avec les structures proposées. Les différents signaux ont été attribués de la manière suivante :

Tableau 8. Caractéristiques R.M.N ^{1}H des précurseurs bromés F.n-l-Br (n=4, 6 et 8, l=4, 6 et 11)
(s : singulet, t : triplet, tt : triplet détriplé, m : multiplet)
(J (Hz) : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)

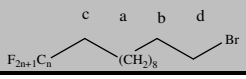


n: 4, 6, 8

		a	b	c	d
F.4-4-Br	δppm	1,17	1,45	1,96	3,32
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,3, J_{H-F}=19,7	^3J=7,9
	M	m	m	tt	t
	I	2	2	2	2
F.6-4-Br	δppm	1,21	1,55	1,76	3,41
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,2, J_{H-F}=19,2	^3J=8,1
	M	m	m	tt	t
	I	2	2	2	2
F.8-4-Br	δppm	1,35	1,46	1,76	3,42
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=6,46, J_{H-F}=18,9	^3J=9,1
	M	m	m	tt	t
	I	2	2	2	2



		a	b	c	d
F.4-6-Br	δppm	1,28	1,53	1,86	3,34
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,5, J_{H-F}=18,6	^3J=7,9
	M	m	m	tt	t
	I	6	2	2	2
F.6-6-Br	δppm	1,24	1,71	1,96	3.37
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=6,22, J_{H-F}=17,2	^3J=8.4
	M	m	m	tt	t
	I	6	2	2	2
F.8-6-Br	δppm	1,23	1,71	1,83	3,45
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,95, J_{H-F}=19,6	^3J=8,1
	M	m	m	tt	t
	I	6	2	2	2



		a	b	c	d
F.4-11-Br	δppm	1,32	1,62	1,92	3,5
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,1, J_{H-F}=19,25	^3J=7,17
	M	m	m	tt	t
	I	16	2	2	2
F.6-11-Br	δppm	1,22	1,69	1,96	3,41
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=6,4, J_{H-F}=18,6	^3J=7,17
	M	m	m	tt	t
	I	16	2	2	2
F.8-11-Br	δppm	1,23	1,72	1,84	3,41
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=6,85, J_{H-F}=19,23	^3J=8,17
	M	m	m	tt	t
	I	16	2	2	2

B/ synthèse des amines fluorées :

La stratégie de synthèse que nous avons envisagée pour accéder aux amines tertiaires fluorées consistait à faire réagir la diéthylamine avec les bromures fluorés à chaîne longue préparés précédemment. Nous avons rencontré des difficultés lors de la synthèse des amines tertiaires, du fait des réactions compétitives rencontrées (figure 36).

En effet, l'amine par son double caractère basique et nucléophile favorise la réaction de substitution nucléophile mais aussi la réaction d'élimination de HBr, ce qui conduit à des faibles rendements.

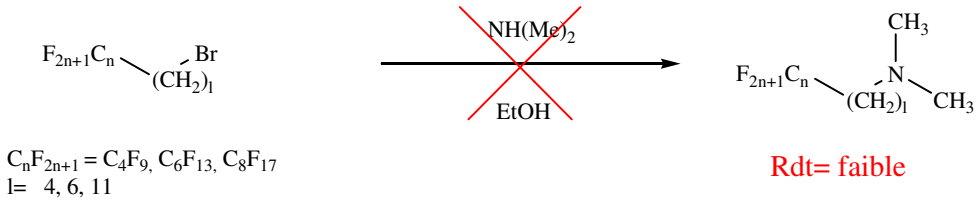


Figure 36. Synthèse des amines fluorés.

La variation de la température de la réaction (température ambiante ou à 50°C), la durée de la réaction (6, 24, 72h), ne nous a pas permis d'améliorer les rendements en amines fluorées.

L'impossibilité de préparer ces amines nous a conduits à abandonner la première stratégie de synthèse au profit de la seconde. Pour cela la synthèse des dérivés aminoacryliques était nécessaire.

II.A.6.1.2. Stratégie 2

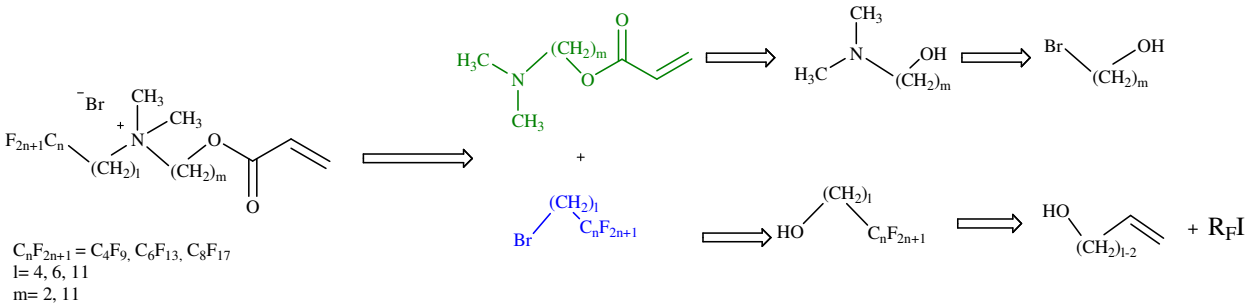
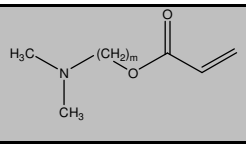


Figure 37. Deuxième stratégie pour la synthèse des tensioactifs fluorés polymérisables

A/ **Précurseurs acryliques de sels d'ammonium quaternaire :**

Nous avons utilisé lors de cette étude deux précurseurs acryliques d'ammonium quaternaire possédant différentes longueurs d'espaceur entre la fonction amine et la partie acrylique polymérisable (ce qui correspond à m). Le premier précurseur (N.2-acryl : 2-dimethylaminoethylacrylate) étant commercial, nous nous sommes limités à préparer le second produit (N.11-acryl : 11-(dimethylamino)undecyl acrylate).

Tableau 9. Structure générale des précurseurs acryliques

Composés	
N.2-acryl	m=2 (commerciale)
N.11-acryl	m=11

a. Synthèse du 11-(dimethylamino)undecyl acrylate (N.11-acryl)

La synthèse de l'amine acrylique N.11-acryl se fait en deux étapes successives qui consiste dans un premier temps à préparer l'intermédiaire N,N-dimethylaminoundecanol puis d'introduire en second temps, le groupement acrylique, *via* une réaction d'estérification avec le chlorure acryloyle comme le montre la figure ci-dessous :

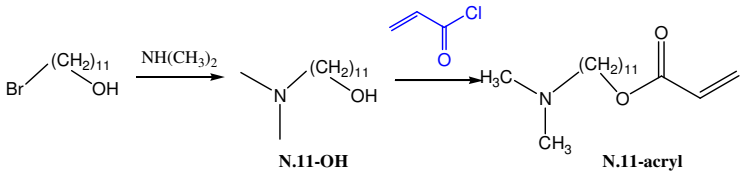


Figure 38. Synthèse des amines tertiaires polymérisables

a.1. Synthèse du 11-(diméthylamino)undecan-1-ol (N.11-OH)

Cette amine est obtenue par réaction de la diméthylamine sur le 11-bromoundécanol dans l'éthanol. L'amine tertiaire obtenue est dans un premier temps présente sous sa forme protonée $R_3NH^+Br^-$ mais évolue rapidement vers la forme finale en cédant ce proton à une autre molécule de dimethylamine.

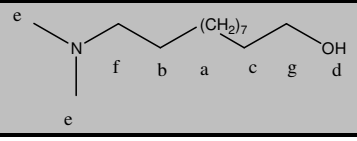
a.2. Synthèse de l'amine polymérisable (N.11-acryl)

L'aminoalcool (N.11-OH) préalablement préparé est mis à réagir avec le chlorure d'acryloyl dans l'acétonitrile anhydre. Le choix de ce solvant polaire permet d'éviter la précipitation des ammoniums formés *in situ* par réaction de la fonction amine avec l'acide chlorhydrique gazeux formé au cours de la réaction. L'amine est régénérée par simple traitement du résidu, obtenu après évaporation du solvant, avec une eau basique. L'amine polymérisable est obtenue sous forme de liquide incolore avec un rendement de 85% après purification par chromatographie sur colonne.

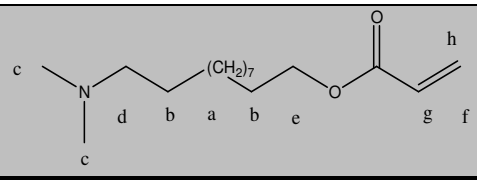
- *Caractérisation R.M.N ^1H*

Les spectres R.M.N ont été effectués dans le $CDCl_3$/TMS et sont en accord avec les structures proposées. Les différents signaux ont été attribués de la manière suivante :

Tableau 10. Caractéristiques R.M.N ^1H des précurseurs acryliques
(s : singulet, t : triplet, m : multiplet)
(J (Hz) : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)



		a	b	c	d	e	f	g
N.11-OH	δppm	1,21	1,49	1,77	2,62	2,73	2,92	3,57
	J Hz	-	^3J=6,45	^3J=5,85	-	-	^3J=6,72	^3J=6,50
	M	m	quint	quint	s	s	t	t
	I	14	2	2	1	6	2	2



		a	b	c	d	e	f	g	h
N.11-acryl	δppm	1,23	1,66	2,87	3,12	4,14	5,86	6,13	6,36
	J Hz	-	-	-	^3J=5,53	^3J=6,56	^2J=1,89 $^3J_{cis}$=10,18	$^3J_{trans}$=17,23 $^3J_{cis}$=10,18	$^3J_{trans}$=17,23 ^2J=1,89
	M	m	m	s	t	t	dd	dd	dd
	I	14	4	6	2	2	1	1	1

B/ Synthèse des tensioactifs polymérisables à chaîne terminale fluorée F.n-l-m :

A partir des précurseurs synthétisés précédemment, il est possible d'accéder aux différents monomères fluorés tensioactifs envisagés lors de cette thèse.

En se basant sur les travaux de la littérature et de l'expertise du laboratoire LPMC en matière de préparation de tensioactifs fluorés, la réaction de Menshutkin paraissait être la réaction la mieux adaptée pour accéder à nos produits.

- *Réaction de Menshutkin*

La réaction de Menshutkin est une réaction produisant un sel d'ammonium quaternaire par une attaque nucléophile à partir d'une amine tertiaire et d'un halogénoalcane (figure 39).

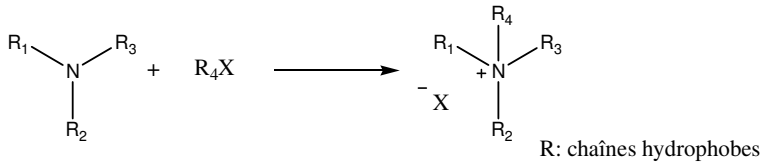


Figure 39. Réaction de Menshutkin

Les ammonium quaternaires présentent généralement une très bonne solubilité dans l'eau et sont très hygroscopiques. Ils sont instables thermiquement et se décomposant au chauffage perdant un dérivé halogéné.

La réaction tient son nom du chimiste russe Nikolaï Menchutkin, qui l'a décrite en 1890. C'est une réaction avec un mécanisme de substitution nucléophile biomoléculaire concertée SN_2 présentant une cinétique du second ordre dont la loi de vitesse est de type :[196]

$$V = k\,[RX] \times [Nu]$$

La réaction est accélérée par l'utilisation de solvant aprotique polaire, par la concentration et la nature du nucléophile, par l'environnement électronique et l'encombrement stérique de la liaison C-X.

Les tendances suivantes sont observées pour cette réaction :

- L'encombrement de l'amine tertiaire défavorise la réaction
- Les substituants permettant la polarisation de la liaison C-X favorisent la réaction.
- Plus l'amine est basique plus la réaction d'élimination est favorisée
- La réaction est accélérée selon la nature de l'halogène dans l'ordre suivant : Chlore < Brome < Iode.
- L'augmentation de la constante diélectrique du milieu favorise la réaction d'où l'utilisation de solvants tels que le DMF et l'acétonitrile. Les solvants polaires protiques stabilisant les réactifs et l'état de transition sont à éviter.

Les études menées en série fluorée, notamment celles faites au laboratoire pour préparer les structures schématisées ci-dessous (figure 40),[197-198] montrent qu'il est préférable de conduire la réaction de quaternisation au reflux de l'éther diéthylique. La raison est que les ammoniums fluorés sont insolubles dans ce solvant et précipitent du milieu réactionnel au fur et à mesure qu'ils se forment. Ceci favorise l'avancement de la réaction par déplacement de l'équilibre selon la loi d'action de masse et permet de récupérer les composés par simple filtration et lavage à l'éther diéthylique.

[196] N. Menschutkin. *Journal Physical Chemistry* 5 **1890** 589-601.
[197] L. Caillier, E. Taffin de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Géribaldi, F. Guittard. *Journal of Colloid and Interface Science* 332 **2009** 201–207.
[198] L. Massi, F. Guittard, R. Levy, Y. Duccini, S. Géribaldi. *European Journal of Medicinal Chemistry* 38 **2003** 519–523.

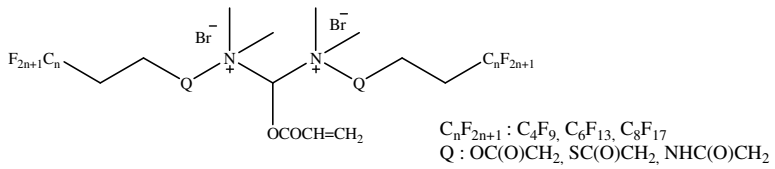


Figure 40. Structures de tensioactifs fluorés polymérisables de type « Gémini »[197-198]

L'utilisation des même conditions de synthèse pour accéder à nos produits, i.e. condensation des précurseurs fluoro-bromés et des amines acryliques polymérisables dans l'éther diéthylique n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, même après avoir prolongé la réaction à reflux durant 3 jours, les rendements en produits quaternisés étaient faibles et ce du fait de la formation de produits secondaires.

Nous avons ainsi opté pour le mode opératoire utilisé en série hydrocarbonée qui consiste à conduire la réaction de quaternisation sans solvant à 50°C en présence d'hydroquinone afin de limiter les réactions de polymérisation. En effet, nous pensons que la présence d'un espaceur hydrocarboné assez long (l = 4, 6,11) entre la chaîne fluorée et la tête ammonium devrait avoir un effet « écran » entre ces deux unités.

La figure 41 montre le schéma réactionnel suivi pour la préparation de ces sels d'ammonium quaternaires fluorés.

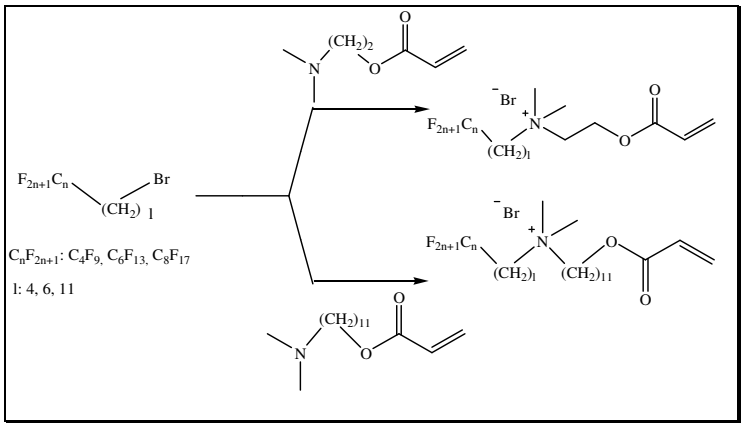


Figure 41. Schéma de synthèse des tensioactifs fluorés polymérisables

Après 72 heures de réaction, le brut réactionnel est purifié par plusieurs triturations dans le cyclohexane. Les composés obtenus sont hautement hygroscopiques.

[197] L. Caillier, E. Taffin de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Géribaldi, F. Guittard. *Journal of Colloid and Interface Science* 332 **2009** 201–207.
[198] L. Massi, F. Guittard, R. Levy, Y. Duccini, S. Géribaldi. *European Journal of Medicinal Chemistry* 38 **2003** 519–523.

Le tableau 11 regroupe les différents rendements obtenus des tensioactifs fluorés polymérisables.

Tableau 11. Tableau regroupant les rendements des tensioactifs polymérisables synthétisés

Molécules	Composés	Codes	Aspect	Rendement %
F_4C_9-$(CH_2)_4$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 1	F.4-4-2	Pâteux	79
F_4C_9-$(CH_2)_6$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 2	F.4-6-2	Pâteux	74
F_4C_9-$(CH_2)_{11}$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 3	F.4-11-2	Pâteux	71
F_6C_{13}-$(CH_2)_4$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 4	F.6-4-2	Pâteux	77
F_6C_{13}-$(CH_2)_6$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 5	F.6-6-2	Pâteux	75
F_6C_{13}-$(CH_2)_{11}$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 6	F.6-11-2	Pâteux	78
F_8C_{17}-$(CH_2)_4$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 7	F.8-4-2	Pâteux	74
F_8C_{17}-$(CH_2)_6$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 8	F.8-6-2	Pâteux	75
F_8C_{17}-$(CH_2)_{11}$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_2$-acrylate	Composé 9	F.8-11-2	Pâteux	71
F_4C_9-$(CH_2)_{11}$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_{11}$-acrylate	Composé 10	F.4-11-11	Pâteux	67
F_6C_{13}-$(CH_2)_4$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_{11}$-acrylate	Composé 11	F.6-4-11	Pâteux	66
F_6C_{13}-$(CH_2)_6$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_{11}$-acrylate	Composé 12	F.6-6-11	Pâteux	72
F_6C_{13}-$(CH_2)_{11}$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_{11}$-acrylate	Composé 13	F.6-11-11	Pâteux	69
F_8C_{17}-$(CH_2)_{11}$-$N(CH_3)_2$-$(CH_2)_{11}$-acrylate	Composé 14	F.8-11-11	Pâteux	64

II.A.6.1.3 Caractérisations spectroscopiques :

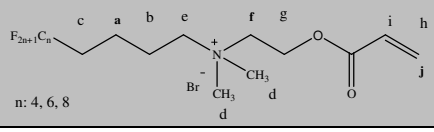
Les spectres d'RMN^{1}H, RMN^{13}C et RMN^{19}F ont été effectués dans le MeOD ou $CDCl_3$ et sont en accord avec les structures proposées. Les différents signaux ont été attribués de la manière suivante :

A/ TENSIOACTIFS A ESPACEUR COURT (m=2) : Composés F.n-l-2 (dérivés : 1-9)

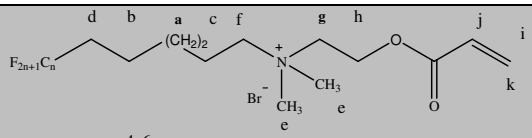
a. RMN

- *RMN ^1H*

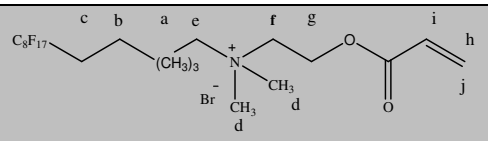
Tableau 12. Caractéristiques R.M.N ^{1}H des surfmers F.n-l-2 (n=4,6,8)
(s : singulet, t : triplet, tt : triplet détriplé, m : multiplet)
(J (Hz) : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)



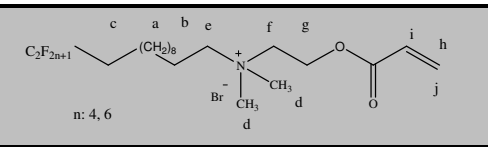
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.4-4-2	δppm	1,68	1,91	2,32	3,19	3,79	3,98	4,65	5,98	6,24	6,47
	J Hz			$^3J_{Ha-Hc}$=8,4 $^3J_{H-F}$=19,8	-	^3J=7,03	^3J=9,3	^3J=9,3	^2J=1,88 $^3J_{cis}$=10,28	$^3J_{trans}$=17,28 $^3J_{cis}$=10,28	^2J=1,88 $^2J_{trans}$=17,28
	M	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	2	2	2	6	2	2	2	1	1	1
F.6-4-2	δppm	1,70	1,96	2,31	3,19	3.45	3,76	4,63	5,98	6,24	6,47
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,8 $^3J_{H-F}$=18,98	-	^3J=8.2	^3J=7,28	^3J=7,28	^2J=1,67 $^3J_{cis}$=10,30	$^3J_{trans}$=17,88 $^3J_{cis}$=10,30	^2J=1,67 $^2J_{trans}$=17,38
	M	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	2	2	2	6	2	2	2	1	1	1
F.8-4-2	δppm	1,70	1,93	2,31	3,18	3,47	3,77	4,63	5,98	6,24	6,47
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=9,4 $^3J_{H-F}$=19,63	-	^3J=8,6	^3J=7,4	^3J=7,4	^2J=1,6 $^3J_{cis}$=10,30	$^3J_{trans}$=17,22 $^3J_{cis}$=10,30	^2J=1,6 $^2J_{trans}$=17,22
	M	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	2	2	2	6	2	2	2	1	1	1



		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
F.4-6-2	δppm	1,18	1,55	1,76	1,94	3,19	3,43	4,07	4,62	5,90	6,23	6,43
	J Hz	-	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,04 $^3J_{H-F}$=18.6	-	^3J=9.1	^3J=8,5	^3J=8,5	^2J=1,32 $^3J_{cis}$=10,26	$^3J_{trans}$=16,85 $^3J_{cis}$=10,26	$^3J_{trans}$=16,85 ^2J=1,32
	M	m	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	4	2	2	2	6	2	2	2	1	1	1
F.6-6-2	δppm	1,46	1,65	1,82	2,15	3,18	3,43	3,75	4,67	5,98	6,23	6,46
	J Hz	-	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,6 $^3J_{H-F}$=19,26	-	^3J=8,5	^3J=7,1	^3J=7,1	^2J=1,70 $^3J_{cis}$=10,28	$^3J_{trans}$=17,19 $^3J_{cis}$=10,28	$^3J_{trans}$=17,19 ^2J=1,70
	M	m	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	4	2	2	2	6	2	2	2	1	1	1

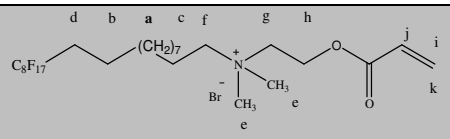


		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.8-6-2	δppm	1,46	1,84	2,08	3,16	3,48	3,76	4,63	5,96	6,23	6,47
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=5,6 $^3J_{H-F}$=19,2	-	^3J=8,5	^3J=8,2	^3J=8,2	^2J=1,54 $^3J_{cis}$=10,29	$^3J_{trans}$=17,16 $^3J_{cis}$=10,29	$^3J_{trans}$=17,16 ^2J=1,54
	M										
	I	m 6	m 2	tt 2	s 6	t 2	t 2	t 2	dd 1	dd 1	dd 1



		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.4-11-2	δppm	1,36	1,76	2,15	3,12	3,41	3,72	4,68	5,98	6,22	6,45
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=6,3 $^3J_{H-F}$=18,2	-	^3J=6,9	^3J=8,4	^3J=8,4	^2J=1,62 $^3J_{cis}$=10,32	$^3J_{trans}$=17,18 $^3J_{cis}$=10,32	$^3J_{trans}$=17,18 ^2J=1,62
	M	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	16	2	2	6	2	2	2	1	1	1

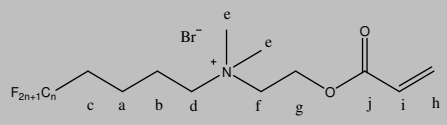
F.6-11-2	δppm	1.36	1.52	1.93	3.12	3.52	4.07	4.60	5.95	6.22	6.47
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha\text{-}Hc}$=8.3 $^3J_{H\text{-}F}$=19.2	-	^3J=8.2	^3J=8.5	^3J=8.5	^2J=0.94 $^3J_{cis}$=10.33	$^3J_{trans}$=17.33 $^3J_{cis}$=10.33	$^3J_{trans}$=17.33 ^2J=0.94
	M	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	16	2	2	6	2	2	2	1	1	1



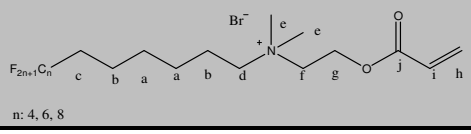
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
F.8-11-2	δppm	1,35	1,59	1,79	2,14	3,16	3,39	3,74	4,61	5,95	6,22	6,47
	J Hz	-	-	-	$^3J_{Ha\text{-}Hc}$=6,45 $^3J_{H\text{-}F}$=18,56	-	^3J=8,45	^3J=7,96	^3J=8,4	^2J=1,54 $^3J_{cis}$=10,29	$^3J_{trans}$=17,16 $^3J_{cis}$=10,29	$^3J_{trans}$=17,16 ^2J=1,54
	M	m	m	m	tt	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	14	2	2	2	6	2	2	2	1	1	1

- *RMN ^{13}C*

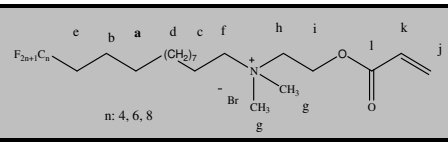
Tableau 13. Caractéristiques R.M.N ^{13}C des surfmers F.n-l-2 (n=4, 6, 8, l=4, 6, 11)
(δ: déplacement en ppm)



		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.4-4-2	δppm	18,42	23,13	26,12	50,32	58,99	63,85	65,83	128,77	132,47	166,57
F.6-4-2	δppm	21,13	23,47	27,01	29,56	58,68	62,92	65,72	127,59	133,22	167,50
F.8-4-2	δppm	22,13	24,46	28,11	30,66	58,18	63,93	64,52	129,68	133,22	166,50



		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.4-6-2	δppm	23,64	24,15	27,05	30,22	58,87	63,54	66,58	128,14	132,85	166,50
F.6-6-2	δppm	20,93	23,07	27,40	28,83	58,33	63,70	65,96	128,89	132,47	166,65
F.8-6-2	δppm	23,64	24,21	27,36	30,70	58,87	65,59	63,62	128,43	132,78	166,15

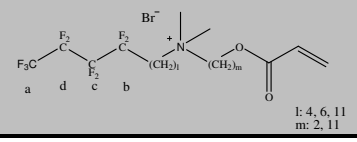


		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
F.4-11-2	δppm	21,89	25,69	28,16	28,35	34,43	51,29	54,98	64,78	65,17	127,12	131,38	166,61
F.6-11-2	δppm	21,73	25,22	26,13	28,24	35,06	51,25	54,96	64,22	64,87	126,96	131,39	168,61
F.8-11-2	δppm	20,58	25,62	27,36	30,35	35,52	52,08	58,66	66,21	64,17	128,60	132,78	165,46

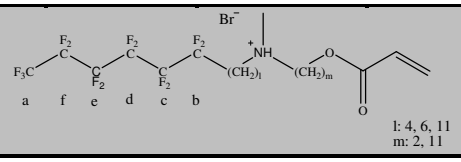
- *RMN^{19}F*

Nous avons choisi de regrouper les molécules par même longueur de chaîne fluorée pour faciliter l'illustration.

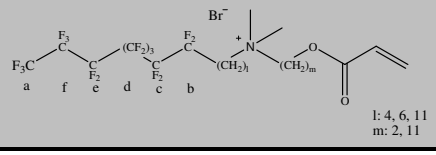
Tableau 14. Caractéristiques R.M.N ^{19}F des surfmers
(δ: déplacement en ppm)



		a	b	c	d
F.4-4-2	δppm	-80,79	-115,13	-125,27	-126,16
F.4-6-2	δppm	-81,18	-114,87	-124,36	-126,09
F.4-11-2	δppm	-80,82	-114,50	-123,01	-126,47



		a	b	c	d	e	f
F.6-4-2	δppm	-82,53	-114,58	-123,01	-124,04	-124,89	-127,58
F.6-6-2	δppm	-80,82	-114,50	-122,04	-123,01	-123,50	-126,47
F.6-11-2	δppm	-80,82	-117,50	-122,04	-123,01	-123,50	-126,47



		a	b	c	d	e	f
F.8-4-2	δppm	-82,39	-115,64	-122,97	-123,78	-124,48	-127,33
F.8-6-2	δppm	-80,82	-114,50	-122,04	-123,01	-123,50	-126,47
F.8-11-2	δppm	-80,82	-114,50	-122,04	-123,01	-123,50	-126,47

b. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés avec une ionisation de type electrospray en mode positif. Dans ce cas, on observe principalement l'ion correspondant à la partie positive de la molécule. Compte tenu de la structure des surfmers, la partie positive de la molécule est un ammonium quaternaire. L'observation en spectrométrie de masse en ionisation electrospray d'un pic correspondant à l'ion $[M\text{-}Br]^+$ confirme la structure proposée.

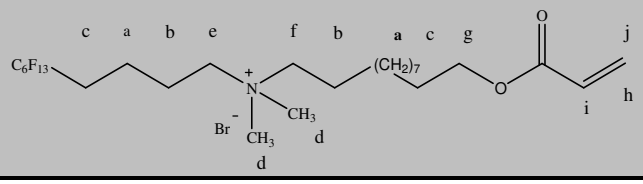
Tableau 15. Spectrométrie de masse des tensioactifs fluorés polymérisables

Molécules	Composés	$[M\text{-}Br]^+$
F.6-4-2	Composé 4	517,98
F.6-6-2	Composé 5	545,13
F.6-11-2	Composé 6	616,56
F.8-4-2	Composé 7	618,60
F.8-11-2	Composé 9	716,05

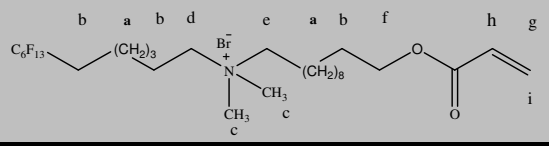
B/ TENSIOACTIFS A ESPACEUR LONG (m=11)

a. RMN ^1H

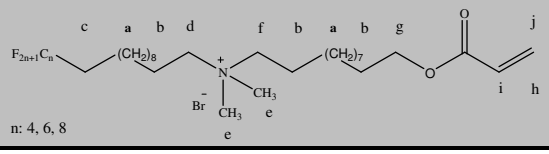
Tableau 16. Caractéristiques R.M.N ^{1}H du surfmer F.n-l-11
(s : singulet, t : triplet, m : multiplet)
(J (Hz) : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)



		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.6-4-11	δppm	1,33	1,69	2,01	3,43	3,07	4,01	4,59	5,98	6,24	6,47
	J Hz	-	-	-	-	^3J=5,9	^3J=5,9	^3J=8,2	^2J=1,54 $^3J_{cis}$=10,37	$^3J_{trans}$=18,49 $^3J_{cis}$=10,37	$^3J_{trans}$=18,49 ^2J=1,54
	M	m	m	m	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	16	4	4	6	2	2	2	1	1	1



		a	b	c	d	e	f	g	h	i
F.6-6-11	δppm	1,34	1,70	3,07	3,2	3,60	4,14	5,86	6,24	6,48
	J Hz	-	-	-	^3J=5,9	^3J=5,9	^3J=6,58	^2J=1,88 $^3J_{cis}$=10,18	$^3J_{trans}$=19,13 $^3J_{cis}$=10,18	$^3J_{trans}$=19,13 ^2J=1,88
	M	m	m	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	22	6	6	2	2	2	1	1	1



		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
F.4-11-11	δppm	1,34	1,73	2,69	2,94	3,08	3,61	4,14	5,80	6,26	6,36
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=6,1 $^3J_{H-F}$=19,8	^3J=7,3	-	^3J=7,3	^3J=6,56	^2J=1,66 $^3J_{cis}$=10,18	$^3J_{trans}$=19,29 $^3J_{cis}$=10,18	$^3J_{trans}$=19,29 ^2J=1,66
	M	m	m	tt	t	s	t	t	dd	dd	dd
	I	30	6	2	2	6	2	2	1	1	1
F.6-11-11	δppm	1,27	1,69	2,69	2,94	3,08	3,61	4,14	5,80	6,26	6,36
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=7,2 $^3J_{H-F}$=18,9	^3J=9,5	-	^3J=7,1	^3J=7,2	^2J=1,69 $^3J_{cis}$=10,27	$^3J_{trans}$=17,27 $^3J_{cis}$=10,27	$^3J_{trans}$=17,27 ^2J=1,69
	M	m	m	tt	t	s	t	t	dd	dd	dd
	I	30	6	2	2	6	2	2	1	1	1
F.8-11-11	δppm	1,27	1,69	2,69	2,94	3,08	3,61	4,14	5,80	6,26	6,36
	J Hz	-	-	$^3J_{Ha-Hc}$=8,3 $^3J_{H-F}$=18,6	^3J=7,9	-	^3J=5,1	^3J=7,1	^2J=1,95 $^3J_{cis}$=10,23	$^3J_{trans}$=19,13 $^3J_{cis}$=10,23	$^3J_{trans}$=19,13 ^2J=1,95
	M	m	m	tt	t	s	t	t	dd	dd	dd
	I	30	6	2	2	6	2	2	1	1	1

b. Spectroscopie de masse

Tableau 17. Spectrométrie de masse des tensioactifs fluorés polymérisables

Molécules	Composés	$[M-Br]^+$
F.6-6-11	Composé 12	656.80

II.A.6.2. Synthèse des tensioactifs polymérisables à chaine hydrocarbonée H.n'-m :

Nous avons utilisé le même protocole que celui utilisé pour préparer les tensioactifs fluorés polymérisables en utilisant les deux synthons acryliques communs aux deux séries de tensioactifs : le 2-(dimethylamino)éthyl acrylate ou la 11-(diméthylamino)undecyl acrylate dont les synthèses ont été décrites précédemment.

L'addition de ces amines tertiaires sur le bromure d'octyle ou le bromure de dodécyle sans solvant à 50°C en présence de trace d'hydroquinone permet d'accéder aux produits attendus avec des bons rendements regroupés dans le tableau 18.

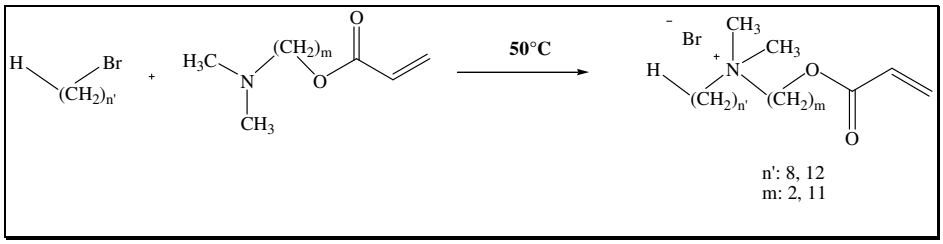


Figure 42. Synthèse de tensioactifs hydrocarbonés polymérisables

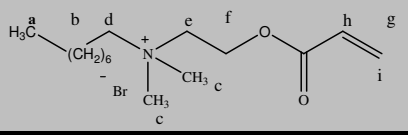
Tableau 18. Tableau regroupant les rendements des tensioactifs hydrocarbonés

H.n'-m	n'	m	Aspect	Rendement %
H.8-2	8	2	Liquide incolore	84
H.8-11	8	11	Liquide incolore	90
H.12-2	12	2	Liquide incolore	85
H.12-11	12	11	Liquide incolore	80

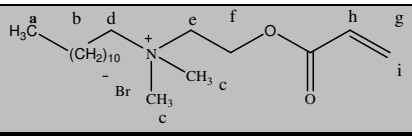
II.A.6.2.1. Caractérisations spectroscopiques

a. RMN ^{1}H

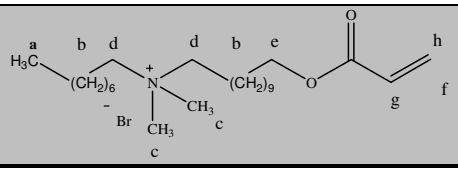
Tableau 19. Caractéristiques R.M.N ^{1}H des surfmers H.n'-m
(s : singulet, t : triplet, m : multiplet, dd : doublet dédoublé)
(J (Hz) : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)



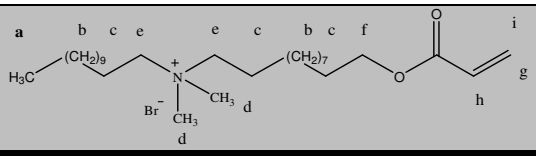
		a	b	c	d	e	f	g	h	i
H.8-2	δppm	0,81	1,14	3,43	3,52	4,10	4,62	5,89	6,08	6,44
	J Hz	^{3}J=8,4	-	-	^{3}J=5,6	^{3}J=7,07	^{3}J=7,07	^{2}J=1,86 $^3J_{cis}$=10,27	$^3J_{trans}$=17,26 $^3J_{cis}$=10,27	$^3J_{trans}$=17,26 ^{2}J=1,86
	M	t	m	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	3	12	6	2	2	2	1	1	1



		a	b	c	d	e	f	g	h	i
H.12-2	δppm	0,80	1,18	3,43	3,53	4,09	4,61	5,87	6,24	6,43
	J Hz	^{3}J=9,1	-	-	^{3}J=7,5	^{3}J=6,23	^{3}J=6,23	^{2}J=1,96 $^3J_{cis}$=10,26	$^3J_{trans}$=17,24 $^3J_{cis}$=10,26	$^3J_{trans}$=17,24 ^{2}J=1,96
	M	t	m	s	t	t	t	dd	dd	dd
	I	3	20	6	2	2	2	1	1	1



		a	b	c	d	e	f	g	h
H.8-11	δppm	0,80	1,21	3,32	3,48	4,07	5,75	6,05	6,32
	J Hz	^{3}J=9,2	-	-	^{3}J=7,6	^{3}J=5,2	^{2}J=1,98 $^3J_{cis}$=10,24	$^3J_{trans}$=18,26 $^3J_{cis}$=10,24	$^3J_{trans}$=18,26 ^{2}J=1,98
	M	t	m	s	t	t	dd	dd	dd
	I	3	30	6	4	2	1	1	1



		a	b	c	d	e	f	g	h	i
H.12-11	δppm	0,80	1,21	1.63	2,99	3,22	4,07	5,79	6,06	6,31
	J Hz	^{3}J=8,9	-	-	-	^{3}J=5,4	^{3}J=6,59	^{2}J=1,86 $^3J_{cis}$=10,25	$^3J_{trans}$=17,24 $^3J_{cis}$=10,25	$^3J_{trans}$=18,24 ^{2}J=1,98
	M	t	m	m	s	t	t	dd	dd	dd
	I	3	32	6	6	4	2	1	1	1

b. Spectrométrie de masse

Tableau 20. Spectrométrie de masse du tensioactif hydrocarboné polymérisable H.8-11

Molécules	Composés	$[M-Br]^+$
H.8-11	Composé 17	382,47

II.A.6.3. Synthèse des tensioactifs non polymérisables:

A côté des monomères tensioactifs, nous avons préparé deux homologues non polymérisables l'un en série fluorée et l'autre en série hydrocarbonée. Rappelant que le but est de comparer

ultérieurement l'apport de la fonction acrylique sur les propriétés de surface des structures correspondantes et sur leur comportement vis-à-vis de l'argile.

Les deux tensioactifs ont été obtenus aisément en utilisant le même protocole cité précédemment pour les dérivés surfmers avec des rendements de 80% pour le F.6-6-N-12 et de 85% pour le H.8-N-12.

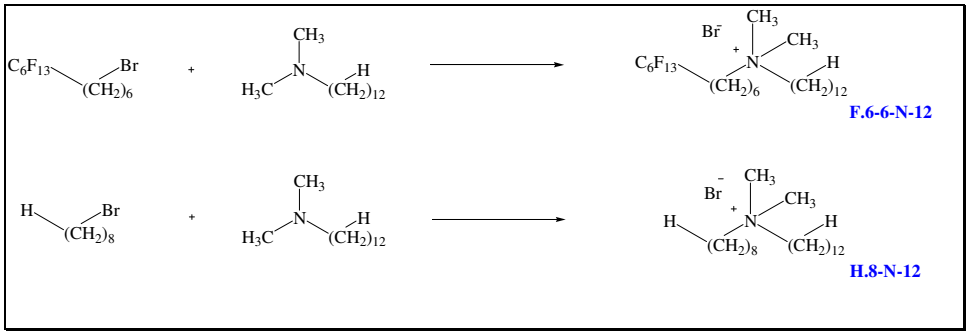


Figure 43. Synthèse de tensioactifs fluorés et hydrocarbonés non polymérisables

II.A.6.3.1. Caractérisation spectroscopique :

RMN-^{1}H

Tableau 21. Caractéristiques R.M.N ^{1}H des tensioactifs non polymérisables
(s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, quint : quintuplet, m : multiplet)
(J (H)z : constante de couplage, M : multiplicité, I : intégration)

Molecules		a	b	c	d	e
F.6-6-N-12	δppm	0.82	1.24	2.04	3.29	3.48
	J Hz	^{3}J=6.29	-	$^3J_{Hc\text{-}Hb}$=6.68 $^3J_{Hc\text{-}F}$= 19.4	-	^{3}J=6.6
	M	t	m	t	s	t
	I	3	28	2	6	4

Molecules		a	b	c	d
H.8-N-12	δppm	0,81	1,21	3,12	3,48
	J Hz	^{3}J=6,32	-	-	^{3}J=6,54
	M	t	m	s	t
	I	6	32	6	4

Partie B.

Caractérisations physico-chimiques des monomères

Chapitre II

Tensioactifs polymérisables

Partie B : ***Caractérisations physico-chimiques des monomères***

Introduction

Dans cette partie du travail, nous nous intéresserons à étudier le comportement tensioactif des structures synthétisées dans la partie A. Le but étant d'établir une relation entre la structure chimique des surfmers et leurs activités de surface. Pour cela, un certain nombre de techniques a été utilisé pour accéder aux paramètres de surface :

- La conductivité et la tensiométrie pour mesurer la concentration micellaire critique (CMC).
- la tensiométrie pour mesurer la tension superficielle et déduire par la suite les enthalpies libres de micellisation.
- La diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour mesurer la taille des particules formées par les tensioactifs dans l'eau.

Les familles de composés concernées par cette étude (tensioactifs fluorés et hydrocarbonés polymérisables et les tensioactifs fluorés et hydrocarbonés non-polymérisables) sont schématisés dans la figure 44.

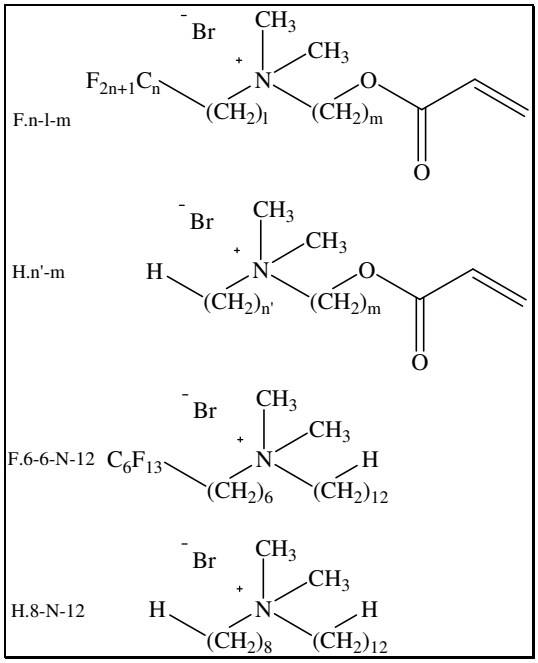


Figure 44. Structures des tensioactifs fluorés et hydrocarbonés polymérisables et non polymérisables

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus, nous nous proposons de donner un bref rappel de la notion de concentration micellaire critique (CMC) ainsi que les techniques utilisées pour y accéder.

II.B.1 La concentration micellaire critique :

Un tensioactif est formé de deux parties de polarité et de solubilité différentes (partie polaire et partie apolaire). En solution, les molécules tensioactives ont tendance à passer d'un état libre à un état micellaire selon leur concentration dans le milieu.

En effet, la propriété principale d'un tensioactif est son pouvoir d'auto-organisation. Cette tendance est d'habitude caractérisée par la concentration micellaire critique (CMC). [199] En dessous de la CMC, le tensioactif forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersé dans la solution. Lorsque la quantité de tensioactif augmente, sa concentration dans le milieu augmente de manière proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur limite: la CMC. À partir de cette dernière le tensioactif ajouté forme des micelles de manière spontanée. Cette géométrie permet de minimiser les interactions défavorables entre les chaînes apolaires et l'eau.

II.B.2 Paramètres influençant la CMC :

a. Longueur de chaîne

Avec une même tête polaire et dans les mêmes conditions, un tensioactif avec une plus grande chaîne alkyle (queue hydrophobe) aura une CMC plus faible. Selon Klevens[200], la relation empirique suivante relie le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe (n) à la CMC :

$$\log CMC = A - Bn$$

A et B sont deux constantes qui varient avec certains paramètres, B est positif.

b. Influence de la tête hydrophile

En général, la CMC des tensioactifs ioniques est plus grande que celles des tensioactifs non ioniques.

c. Point de Krafft

Les tensioactifs ioniques présentent un "point de Krafft": la CMC augmente avec la température mais si la température est trop basse le tensioactif ne forme plus de micelle,

[199] Y. Li, *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*, Wiley-Inter science 102 **2008** 734-738.
[200] H. B. Klevens. *Journal of Physics Colloid Chemistry* 54 **1948** 130–148.

même au-dessus d'une concentration critique (CMC). Ainsi, lorsqu'on est en dessous d'une température critique, il n'y a pas de CMC et le tensioactif est sous forme de précipité (cristaux). Il s'agit de la température de Krafft, qui peut être proche de la température ambiante.

Pour les tensioactifs non ioniques, il existe un point trouble cette fois-ci par augmentation de la température. Il y a démixtion à température trop importante.

d. Effet de sel

L'ajout de sel (augmentation de force ionique) dans un milieu écrante les charges d'un tensioactif ionique et la micellisation survient plus tôt (diminution de la CMC).

II.B.3. Méthodes de détermination de la CMC

La valeur de la concentration micellaire critique dans un milieu donné dépend notamment de paramètres physicochimiques (T, pH) et des facteurs géométriques, comme le rapport entre la surface des têtes polaires des molécules de tensioactif et de la longueur des queues hydrophobes. Il est souvent utile de connaître la valeur de la CMC pour un tensioactif donné et dans des conditions déterminées.

De nombreuses propriétés des solutions micellaires changent de manière brutale à la CMC, ce qui est une raison de plus pour chercher à la connaître. En effet des grandeurs comme la tension de surface[11], la conductivité électrique (pour un tensioactif chargé), la pression osmotique, la diffusion de lumière… peuvent être mesurées en fonction de la quantité de tensioactif ajouté et varient différemment avant et après la CMC.

Suivant la propriété mesurée et la définition retenue, la CMC obtenue varie dans une plage restreinte dans un milieu donné.

La détermination des CMC est basée sur la mesure du suivi d'une des propriétés physiques (conductivité, tension de surface, fluorescence, etc...). Toutes les méthodes utilisées sont spécifiques à certains types de détergents et donc spécifiques aux types de micelles formées (ionique, non-ionique, micelle inverse,...). Elles nécessitent toutes des conditions de mesures particulières.

a. Tensiomètrie

La détermination de la CMC par tensiomètre est la plus connue et la plus utilisée. Lorsque la solution de tensioactifs est diluée, elle est qualifiée de vraie : la tension de surface (γ_s) de cette solution est proche de celle de l'eau déionisée. Au fur et à mesure que des tensioactifs sont ajoutés à la solution, les molécules s'orientent à la surface du liquide en une couche moléculaire qui provoque une diminution linéaire de la tension de surface en fonction du Log de la concentration en tensioactifs. Lorsque la surface est saturée, les molécules excédentaires ne peuvent ni se solubiliser ni s'orienter à la surface, elles s'assemblent en micelles. C'est la CMC, le γ_s n'évolue presque plus, on observe alors un palier. La CMC correspond donc à la rupture de pente de la courbe symbolisée par la relation ci-dessous (figure 45) :

$$\gamma_s = f\,(\mathrm{Log}[\text{tensioactif}])$$

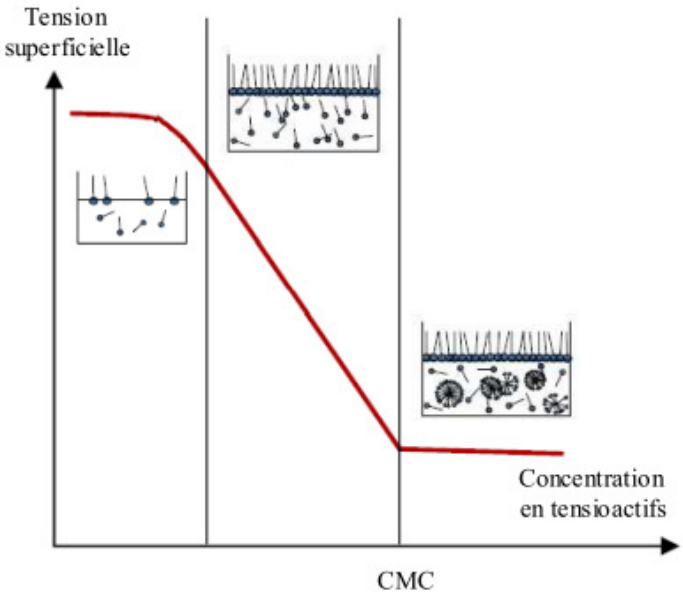


Figure 45. Evolution schématique de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs dans le milieu [199]

b. Conductimétrie

La méthode conductimétrique est une méthode utilisée pour la détermination de la CMC et qui ne s'applique qu'aux agents tensioactifs ioniques. La conductivité des ions en solution est dépendante de la mobilité des ions. Au-dessous de la CMC, la conductivité augmente linéairement en fonction de la concentration en tensioactifs. Alors qu'au-dessus de la CMC, la

[199] Y. Li, *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*, Wiley-Inter science 102 **2008** 734-738.

formation de micelle altère la mobilité des ions qui deviennent moins mobiles, conduisent moins bien l'électricité et la conductivité de la solution augmente moins vite en fonction de la concentration en tensioactifs. Cette étude au-dessus et au-dessous fournit deux droites de pentes différentes. Le point d'intersection de ces deux droites correspond à la CMC (figure 46).

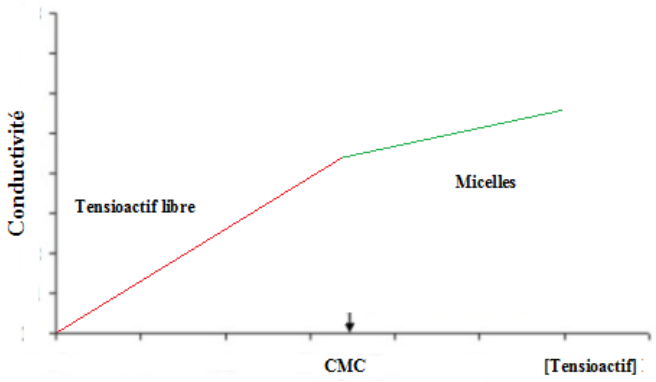


Figure 46. Evolution schématique de la conductivité dans le milieu en fonction de la concentration en tensioactifs

II.B.4. Résultats

II.B.4.1. Mesure des valeurs de CMC

Les concentrations micellaires critiques ont été mesurées par conductimétrie dans de l'eau déionnisée à 25°C. Les ajouts successifs d'eau sont réalisés à l'aide d'une burette graduée.

Le tableau 22, ci-dessous regroupe les caractéristiques et les valeurs de CMC et des tensions de surface obtenues pour l'ensemble des tensioactifs fluorés, hydrocarbonés polymérisables et les non polymérisables préparés.

Tableau 22. Paramètres physicochimiques des tensioactifs fluorés et hydrocarbonés polymérisables et non polymérisables dans une solution aqueuse (CMC et tension superficielle)

Composés	Codes	CMC (mol/L)	γ_{CMC}(mN/m)
Composé 1	F.4-4-2	8,05 x10^{-4}	22,0
Composé 2	F.4-6-2	2,92 x10^{-4}	22,7
Composé 3	F.4-11-2	1,07 x10^{-4}	21,5
Composé 4	F.6-4-2	4,43 x10^{-4}	18,5
Composé 5	F.6-6-2	1,89 x10^{-4}	18,8
Composé 6	F.6-11-2	7,70 x10^{-5}	18,7
Composé 7	F.8-4-2	2,11 x10^{-4}	17,5
Composé 8	F.8-6-2	1,50 x10^{-4}	17,8
Composé 9	F.8-11-2	3,70 x10^{-5}	17,7
Composé 10	F.4-11-11	8,40 x10^{-5}	23,8
Composé 11	F.6-4-11	9,20 x10^{-5}	20,8
Composé 12	F.6-6-11	5,80 x10^{-5}	21,3
Composé 13	F.6-11-11	2,50 x10^{-5}	21,9
Composé 14	F.8-11-11	1,39 x10^{-5}	19,4
Composé 15	H.8-2	4,26 x10^{-2}	27,9
Composé 16	H.12-2	3,66 x10^{-2}	32,2
Composé 17	H.8-11	5,27 x10^{-3}	30,8
Composé 18	H.12-11	7,07 x10^{-4}	35,5
Composé 19	F.6-6-N-12	5,93 x10^{-3}	20,6
Composé 20	H.8-N-12	2,14 x10^{-2}	31,9

II.B.4.2. Discussion

La figure 47 montre un exemple type de la variation de la conductivité avec la concentration du tensioactif fluoré polymérisable F.4-6-2. Tous les tensioactifs étudiés montrent un comportement physique en accord avec un processus de micellisation dans l'eau.

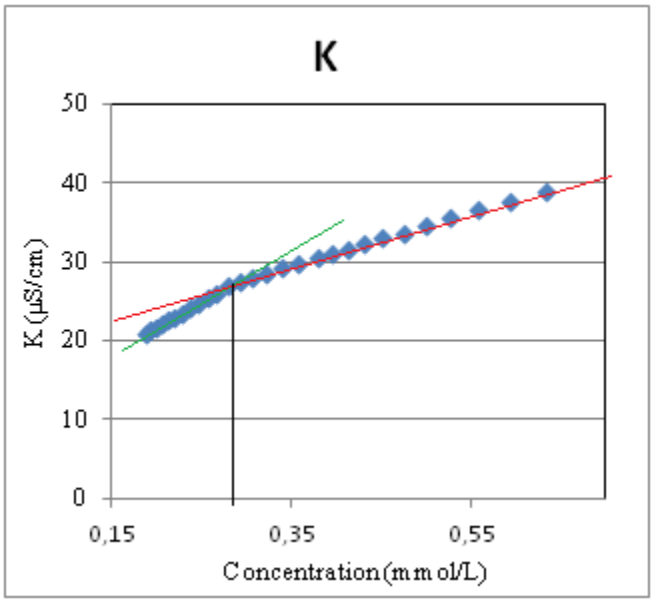


Figure 47. Exemple de la variation de la conductivité électrique de l'agent tensioactif F.4-6-2

Une diminution progressive de la valeur de la CMC est observée lors de l'augmentation de la nature hydrophobe des chaînes fluorées ou des chaînes hydrocarbonées (ce qui correspond à une augmentation de la longueur des chaînes n et m). Ainsi, le surfmer F.8-11-11 donne lieu à la plus petite valeur de CMC de l'ordre de $1,39 \times 10^{-5}$ mol/L.

Comme attendu, les valeurs obtenues des CMC pour les surfmers fluorés sont inférieures à celles des surfmers hydrocarbonés de structures similaires. Par exemple, pour le dérivé F.6-6-2, la CMC mesurée est de $1,89 \times 10^{-4}$ mol/L alors que pour son homologue le H.12-2, la CMC = $3,66 \times 10^{-2}$ mol/L. La même tendance est observée pour les tensioactifs à plus long espaceur (m = 11), le F.6-6-11 montre une CMC de $5,80 \times 10^{-5}$ mol/L contre 3.66×10^{-2} mol/L pour le surfmer hydrocarboné H.12-11.

Comme nous l'avons souligné auparavant, il est généralement admis que pour une série d'homologues d'amphiphiles ioniques, la valeur de CMC obéit à la relation empirique de Klevens : [201-202]

$$\log(CMC) = A - Bn$$

Où A et B sont des constantes, et n est le nombre de groupements méthylènes présents dans la queue hydrophobe de l'agent tensioactif. Le coefficient A varie selon la nature des groupements hydrophiles du tensioactif tandis que B caractérise la variation de la CMC en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe.

Nous avons ainsi réalisé une série de mesures pour différentes longueurs de chaîne (l) pour mieux appréhender les propriétés en solution des tensioactifs préparés. La figure 48 montre clairement que les deux séries de tensioactifs étudiés (m = 2 et m = 11) suivent la relation de Klevens. En effet, la contribution hydrophobe par l'addition successive de groupements CH_2 dans l'espaceur entre la chaîne fluorée et la tête d'ammonium est linéaire. Comme attendu, les tensioactifs à plus longue chaîne fluorée C_8F_{17} conduisent aux valeurs de Log(CMC) les plus basses. Pour une chaîne *F*-hexyl et la même longueur d'espaceur (l), l'agent tensioactif dont l'espaceur entre l'unité acrylique et la tête polaire est le plus long (m = 11) fournit la plus petite valeur de CMC comparativement à son homologue à espaceur court (m = 2).

[201] H. B. Klevens. *Journal of Physical Chemistry*. 54 **1950** 283-298.
[202] D. Myers. *2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim* 54 **1999** 358-361.

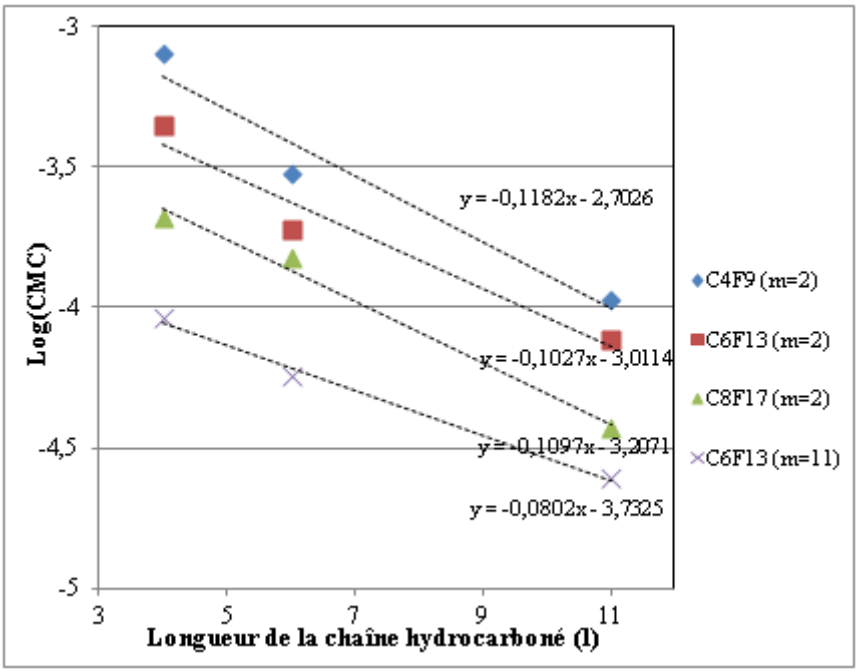


Figure 48. Evolution de la CMC, en fonction du nombre de carbones dans la chaîne fluorée et l'espaceur hydrocarboné (l)

La même tendance peut être déduite de la figure 49, où nous avons reporté la variation du logarithme de la CMC en fonction du nombre total de carbones dans les chaînes hydrophobes ce qui correspond aux carbones portant les atomes de fluor et les carbones de l'espaceur reliant la chaîne fluorée à la tête d'ammonium (par exemple pour F.6-6-2, le nombre d'atomes de carbone va être n+l = 6+6 = 12). (Toutefois, nous avons noté que les coefficients B pour ces deux séries (m = 2 et m = 11) sont sensiblement les mêmes).

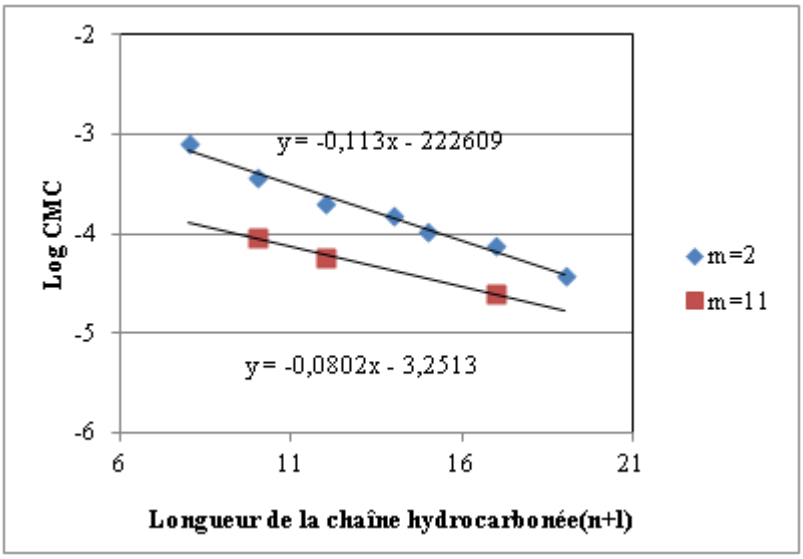


Figure 49. Evolution de Log (CMC) en fonction de la longueur totale de l'espaceur hydrophobe (n+l)

Un deuxième paramètre structural à prendre en considération est l'impact de l'introduction du groupement acrylique polymérisable sur les propriétés de surface des surfmers correspondants. Il semble que la présence de cette fonction polymérisable affecte considérablement les propriétés d'agrégation des composés correspondants spécialement dans le cas des tensioactifs fluorés. En effet, le monomère tensioactif fluoré F.6-6-11 montre une valeur de CMC de $5{,}80 \times 10^{-5}$ mol/L, alors que son équivalent non polymérisable F.6-6-N-12 affiche une CMC = $5{,}93 \times 10^{-3}$ mol/L. De même, pour le surfmer hydrocarboné, le H.8-11, à titre d'exemple, a une CMC = $5{,}27 \times 10^{-3}$ mol/L alors que pour le tensioactif classique H.8-N-12, la CMC est de $2{,}14 \times 10^{-2}$ mol/L. Ces données impliquent que la fonction polymérisable polaire est associée dans le cœur de la micelle et apporte ainsi une contribution significative à l'hydrophobicité de l'agrégat.

Ce comportement a déjà été observé pour les tensioactifs méthacryliques hydrocarbonés de type ammonium quaternaire de formule générale $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2Br^-$ et a été expliqué par une possible conformation spécifique du tensioactif aux interfaces micelle-eau et eau-air où le groupement carbonyle de l'ester du groupe polymérisable interagit avec l'atome d'azote par l'intermédiaire d'une structure compacte à six chaînons ce qui a pour effet de réduire la polarité du substituant ester et de la même manière les interactions avec l'interface aqueuse. La réduction de la densité de charge de la tête ammonium favorise ainsi l'agrégation à de plus faibles concentrations. [203] Il est intéressant de noter que ce type d'interaction est maintenue même pour nos surfmers contenant des espaceurs plus longs (m = 11) mais probablement avec une conformation moins rigide (figure 50).

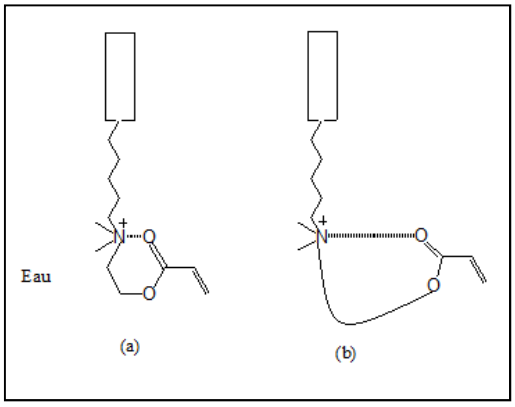


Figure 50. Conformation probable des surfmers avec (a) m=2 and (b) m=11à l'interface micelle-eau ou à l'interface eau-air[194]

[203] S. M Hamid, D.C. Sherrington. *Polymer* 28 **1987** 325-331.
[194] C. Benbayer, S. Saidi-Besbes, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, A. Derdour. *Journal of Colloid and Interface Science* 408 **2013** 125–131.

II.B.4.3. Thermodynamique de micellisation : *Calcul de l'Enthalpie de micellisation de Gibbs*

Le phénomène de micellisation est spontané à partir de la CMC. Il est caractérisé par une enthalpie de micellisation de Gibbs ($\Delta G°_M$) négative.

$\Delta G°_M$ est associée au transfert d'un tensioactif de la phase aqueuse à la pseudophase micellaire. Le calcul de l'énergie libre de micellisation a été effectué à l'aide de l'équation proposée par Zana [204] pour les tensioactifs ioniques:

$$\Delta G°_M = RT\left(\frac{1}{j} + \beta\,\frac{i}{j}\left|\frac{Zs}{Zc}\right|\right)\ln CMC + RT\left[\frac{i}{j}\left|\frac{Zs}{Zc}\right|\beta\,ln\left(\frac{i}{j}\left|\frac{Zs}{Zc}\right|\right) - \frac{lnj}{j}\right]$$

Où ***i*** est le nombre de groupes chargés, ***Zs*** est la valence des groupes chargés, ***j*** le nombre de chaînes alkyles, ***Zc*** est la valence des contre-ions et ***β*** est la fraction des charges des têtes ioniques monovalentes des tensioactifs micellisés qui sont neutralisées par des liaisons micelle -contre-ions (i.e. coefficient d'association).

Pour les surfmers à court espaceur (m = 2), on peut admettre que seule la chaîne fluoroalkylée $C_nF_{2n+1}(CH_2)_l$ est responsable de l'hydrophobicité des structures. Nous utiliserons ainsi les paramètres suivants dans l'équation générale de Zana: i = 1, j = 1, | Zs | = 1 et | Zc | = 1. La nouvelle équation simplifiée devient :

$$\Delta G°_M = RT(\,1 + \beta\,)\ln CMC$$

Où β est calculé selon la formule: α + β = 1. Le coefficient d'ionisation α peut être calculé selon la méthode de Frahm [205] à partir du rapport des valeurs des pentes au-dessus et en dessous de la CMC obtenues à partir des mesures de conductivité électrique (conductance fonction de la concentration).

Pour les monomères à espaceur plus long (m = 11), l'équation précédente n'est plus valide puisque la contribution hydrophobe du couple espaceur long/ unité acrylique ne peut plus être

[204] R. Zana. *Langmuir* 12 **1996** 1208-1211.
[205] J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 84 **1980** 566-571.

négligée. [206-207] On doit ainsi considérer que le tensioactif contient deux chaînes hydrophobes (j = 2). L'équation résultante sera:

$$\Delta G^{\circ}{}_{M} = \frac{1}{2}RT(1+\beta)\ln CMC + \frac{1}{2}RT\ [\beta\ ln\left(\frac{1}{2}\right) - ln2]$$

Les valeurs de l'énergie libre de micellisation calculées pour les tensioactifs fluorés et hydrocarbonés sont regroupés dans le tableau 23. Ces valeurs se situent dans la gamme 18,71 à 41,85 kJ/mol pour les surfmers fluorés et 11,84 à 21,61 kJ/mol pour les surfmers hydrocarbonés. Comme prévu, les tensioactifs fluorés sont plus propices aux phénomènes d'agrégation, à savoir, la formation de micelles, que leurs analogues hydrocarbonés correspondants en raison de leur caractère plus hydrophobe.

Tableau 23. Paramètre physicochimiques des surfmers en solution aqueuse

Composés	Codes	CMC (mol/L)	α	β	ΔG kJ/mol
Composé 1	F.4-4-2	8,05 x10^{-4}	0,36	0,64	-29,00
Composé 2	F.4-6-2	2,92 x10^{-4}	0,53	0,47	-29,65
Composé 3	F.4-11-2	1,07 x10^{-4}	0,80	0,20	-27,17
Composé 4	F.6-4-2	4,43 x10^{-4}	0,52	0,48	-28,36
Composé 5	F.6-6-2	1,89 x10^{-4}	0,73	0,27	-26,94
Composé 6	F.6-11-2	7,70 x10^{-5}	0,39	0,61	-37,88
Composé 7	F.8-4-2	2,11 x10^{-4}	0,59	0,41	-29,54
Composé 8	F.8-6-2	1,50 x10^{-4}	0,69	0,31	-28,47
Composé 9	F.8-11-2	3,70 x10^{-5}	0,34	0,66	-41,85
Composé 10	F.4-11-11	8,40 x10^{-5}	0,50	0,50	-18,71
Composé 11	F.6-4-11	9,20 x10^{-5}	0,28	0,72	-21,28
Composé 12	F.6-6-11	5,80 x10^{-5}	0,33	0,67	-21,58
Composé 13	F.6-11-11	2,50 x10^{-5}	0,52	0,48	-20,65
Composé 14	F.8-11-11	1,39 x10^{-5}	0,28	0,72	-25,28
Composé 15	H.8-2	4,26 x10^{-2}	0,85	0,15	-12,42
Composé 16	H.12-2	3,66 x10^{-2}	0,44	0,56	-21,61
Composé 17	H.8-11	5,27 x10^{-3}	0,38	0,62	-11,88
Composé 18	H.12-11	7,07 x10^{-4}	0,80	0,20	-11,84
Composé 19	F.6-6-N-12	5,93 x10^{-3}	0,67	0,33	-09,61
Composé 20	H.8-N-12	2,14 x10^{-2}	0,41	0,59	-08,91

Les composés fluorés portant la chaîne fluorée la plus longue (C_8F_{17}) et l'espaceur le plus long relié à la tête d'ammonium (l=11) donnent les plus faibles valeurs d'énergie de micellisation reflétant leur forte tendance à former des micelles.

[206] K. Staehler, J. Selb, P. Barthelemy, B. Pucci, F. Candau. *Langmuir* 14 **1998** 4765-4775.
[207] S. M Hamid, D.C. Sherrington. *Polymer* 28 **1987** 332-339.

A l'inverse, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entre la fonction acrylique polymérisable et la tête polaire présente un effet défavorable sur le comportement d'agrégation. Les surfmers à espaceur éthylénique forment des agrégats plus stables que leurs homologues présentant un espaceur (l) undecylenique.

Nous notons aussi que ces données sont en bonne corrélation avec la contribution positive de la fonction acrylique sur le comportement de micellisation des tensioactifs fluorés ou hydrocarbonés précédemment décrit.

II.B.4.4. Propriétés de tensions de surface à l'équilibre :

Les tensions de surface à la CMC, γ_S, sont regroupées dans le tableau 22. Elles ont été calculées en utilisant la méthode de Wilhemy. Tous les tensioactifs étudiés sont aptes à réduire la tension de surface eau-air des solutions à l'équilibre ce qui indique leur efficacité en tant que molécules tensioactives. Les valeurs de γ_S varient entre 17,5-23,8 mN/m pour les surfmers fluorés F.n-l-m et de 27,9 à 35,5 mN/m pour les surfmers hydrocarbonés H.n'-m. Ces données sont de l'ordre de ce qui est généralement mesuré pour les tensioactifs cationiques hybrides. [208-209]

Les tensioactifs F.8-n-2 affichent les plus faibles valeurs de γ_s indiquant moins d'interactions avec l'eau et une surface plus hydrophobe. Comme prévu, l'augmentation de la longueur des chaînes fluorées induit une diminution des valeurs des tensions de surface mesurées. Peu d'impact de la longueur de l'espaceur (l) sur les propriétés de surface n'a été souligné.

Il est intéressant de noter que les valeurs de γ_s dans le cas des surfmers contenant un espaceur undecyle (F.n-l-11) sont plus élevées que celles avec un espaceur plus court (F.n-l-2), ce qui indique une surface moins hydrophobe. Cela semble étrange à première vue, mais peut refléter une interaction légèrement plus forte de la tête polaire et plus probablement de l'ester de la fonction acrylate avec l'eau pour la première série. En effet, comme nous l'avons argumenté plus haut, une conformation compacte est possible pour ce type de surfmers ce qui peut réduire la disponibilité du substituant acrylique pour une interaction avec l'eau. Ce type de conformation devrait être moins rigide lorsque l'espaceur entre la fonction acrylique polymérisable et la tête polaire est plus long (l = 11). La fonction acrylique est plus libre ce

[208] C. Rodriguez, H. Kunieda, Y. Noguchi, T. J. Nakaya. *Journal of Colloid Interface Science* 242 **2001** 255-258.
[209] R. Oda, I. Huc, D. Danino, Y. Talmon. *Langmuir* 16 **2000** 9761.

qui se répercute sur les valeurs de γ_s qui deviennent un peu plus élevées que celles des surfmers à espaceur court Fn-l-2.

L'application de l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour les surfmers ioniques [210] en l'absence d'électrolyte nous a permis de calculer la quantité absorbée Γ max (mol/m^2) de tensioactif à partir du gradient à la CMC de chaque tracé : tension de surface = f(log [concentration])

$$\Gamma max = \frac{-1}{n \times 2.303RT}\left(\frac{d\gamma}{d\log C}\right)_T$$

Où γ est la tension de surface, T est la température absolue, R est la constante des gaz et $(d\gamma / d\log C)_T$ est la pente de la partie descendante de l'isotherme à la CMC. n = 2 pour un électrolyte 1.1.

Par la suite, la surface moyenne d'une molécule à l'interface eau-air A($A^{\circ 2}$) à la CMC est donnée par:

$$A = 10^{20} / \Gamma_{max} N_A$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro. Une plus grande efficacité d'adsorption implique que la surface occupée par une molécule de tensioactif devient plus petite.

Tableau 24. Paramètres physicochimiques des tensioactifs en solution aqueuse

Composés	Codes	Γ_{max} (mol/m^2)	A ($A^{\circ 2}$)
Composé 1	F.4-4-2	2,67 x10^{-6}	62
Composé 2	F.4-6-2	3,04 x10^{-6}	55
Composé 3	F.4-11-2	2,23 x10^{-6}	75
Composé 4	F.6-4-2	1,99 x10^{-6}	84
Composé 5	F.6-6-2	1,91 x10^{-6}	87
Composé 6	F.6-11-2	2,28 x10^{-6}	73
Composé 7	F.8-4-2	1,76 x10^{-6}	94
Composé 8	F.8-6-2	2.06 x10^{-6}	81
Composé 9	F.8-11-2	1.83 x10^{-6}	91
Composé 10	F.4-11-11	3.02 x10^{-6}	55
Composé 11	F.6-4-11	4.14 x10^{-6}	40
Composé 12	F.6-6-11	3.39 x10^{-6}	49
Composé 13	F.6-11-11	4.39 x10^{-6}	38
Composé 14	F.8-11-11	4.85 x10^{-6}	34
Composé 15	H.8-2	3.69 x10^{-6}	45
Composé 16	H.12-2	2.37 x10^{-6}	70
Composé 17	H.8-11	3.32 x10^{-6}	50
Composé 18	H.12-11	3.14 x10^{-6}	53
Composé 19	F.6-6-N-12	2.12 x10^{-6}	78
Composé 20	H.8-N-12	2.43 x10^{-6}	68

[210] M. J. Rosen. *Surfactants and interfacial phenomena, John Wilez and Sons, New York* **2004.**

Les résultats sont résumés dans le tableau 24. Les surfaces spécifiques dans le cas des surfmers hydrocarbonés H.n'-m sont cohérentes avec celles décrites par d'autres chercheurs pour des analogues méthacryliques portant une chaîne alkyle propyle à dodécyle [A ~ 51-87A°^{2}][202] ou des bromures d'alkyltriméthylammonium [CTAB = 95 A°^{2}et DDTAB = 73A°^{2}].[203]

A notre grande surprise, les surfmers fluorés F.n-l-2 ont montré des valeurs de surface A similaires à celles des surfmers hydrocarbonés. Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celles des tensioactifs fluorocarbonés classiques tels que le chlorure de N(1,1-dihydroperfluoroalkyl)-N, N, N-triméthylammonium (A~35-40A°^{2}).[211] Cela pourrait indiquer que les molécules sont non contiguës à leur surface malgré les interactions hydrophobes des chaînes fluorocarbonées conduisant aux faibles tensions de surface mesurées. Une explication plausible est la répulsion électrostatique entre les têtes cationiques voisines qui pourrait être exacerbée par la conformation compacte précédemment décrite (figure 50).

Les valeurs de A légèrement plus faibles obtenues pour les surfmers fluorés avec un espaceur undecyle (Fn-l-11) indiquent un système plus compact. Le positionnement de la fonction acrylique à l'opposée de la tête ionique à la surface doit probablement entraver les répulsions électrostatiques des têtes cationiques au profit d'interactions entre l'ester de la fonction acrylique et l'atome d'azote du groupement ammonium de deux molécules voisines.

Les tensioactifs non polymérisables F.6-6-N-12 and H.8-N-12 ont conduit à des valeurs de surface A plus élevées que les structures homologues polymérisables F.6-6-11 et H.8-11 respectivement. Ce résultat est cohérent avec la conformation compacte impliquant la fonction acrylique, argumentée précédemment.

II.B.4.5. Comportement d'agrégation.

Les dimensions approximatives des agrégats ont été estimées par DLS : diffusion dynamique de la lumière en utilisant l'équation de Stokes-Einstein.

La fonction de corrélation de l'intensité de la lumière diffusée dépendante du temps est mesurée à un angle de diffusion de 173° par rapport à la source laser (détection rétrodiffusée).

[202] D. Myers. *2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim* 54(5) **1999** 358-361.
[203] S. M Hamid, D.C. Sherrington. *Polymer* 28 **1987** 325-331.
[211] T. Yamabe, Y. Moroi, Y. Abe, and T. Takahasi. *Langmuir* 16(25) **2000** 9759-9769.

Le rayon de Stokes (R_S) des particules a été estimé à partir de leur coefficient de diffusion (D) en utilisant l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = k_B\, T/6\, \pi\eta\, R_S,$$

Où k_B est la constant de Boltzmann, T est la température absolue et η est la viscosité du solvant.

Les mesures ont été réalisées pour tous les surfmers synthétisés dans des solutions aqueuses à une concentration égale à cinq fois leur CMC suivi de filtration à l'aide d'un filtre 0.45 µm. La figure 51 montre la variation du diamètre d'agrégats en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans l'espaceur hydrocarboné entre la chaîne fluorée et la tête ammonium et ce, pour les trois longueurs de chaînes fluorées.

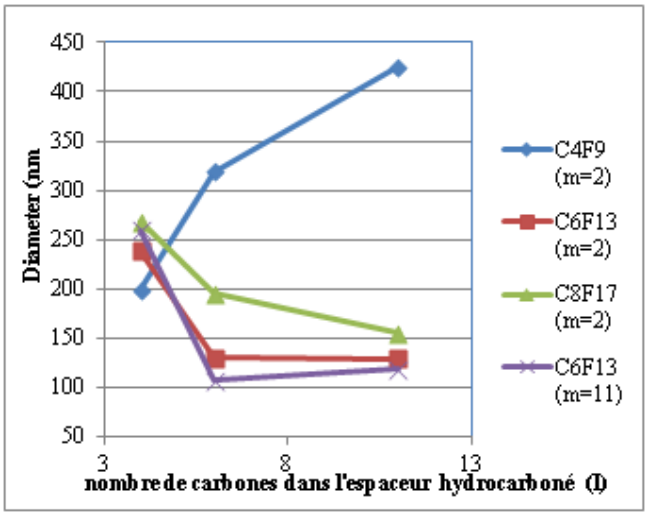


Figure 51. Evolution du diamètre des agrégats en fonction du nombre de carbone dans les chaînes fluorées et hydrocarbonées.

La taille des agrégats varie en fonction de la longueur de la chaîne fluorée hydrophobe. Une tendance générale à la croissance des agrégats est notée pour la chaîne C_4F_9 particulièrement pour un espaceur (l) long alors que pour les chaînes C_6F_{13} et C_8F_{17}, on a une tendance inverse. La longueur de l'espaceur hydrocarboné entre la tête ammonium et la fonction acrylique (m) a un effet moins drastique sur la valeur des diamètres.

En général, la taille des micelles est plus largement celle des agrégats, change considérablement avec la longueur de la chaîne hydrophobe des tensioactifs fluorés. [194] Cette tendance semble s'appliquer pour nos tensioactifs fluorés à faible longueur d'espaceur (l=2) et

[194] C. Benbayer, S. Saidi-Besbes, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, A. Derdour. *Journal of Colloid and Interface Science* 408 **2013** 125–131.

ce, quelque soit la longueur de la chaîne fluorée et aussi les tensioactifs en C_4F_9 pour le l=4, 6, 11 (la taille des agrégats augmente avec l'hydrophobicité). Pour les tensioactifs en C_6F_{13} et C_8F_{17} et des espaceurs plus long (l=6,11), nous notons une déviation.

Une raison à cela pourrait être liée aux volumes du tensioactif qui déstabilise le système et qui empêche la formation d'agrégats plus grands. Ce comportement pourrait être exacerbé lorsque la partie hydrocarbonée est augmentée puisque les phénomènes de ségrégation entre les parties fluorées et hydrocarbonées sont favorisées. Le même comportement a été noté pour les tensioactifs cationiques bivalents composés de chaînes fluorocarbonées et d'ammonium quaternaire.[194]

Il est intéressant de noter que pour les surfmers portant une chaîne perfluorooctyle, deux populations d'agrégats sont obtenues : une population majoritaire avec une taille moyenne allant de 155 à 268 nm, et une plus petite population est détectée dans la gamme de 26-60 nm, qui dépasse la taille attendue pour des micelles sphériques (autour de 50 nm). Ces valeurs sont en faveur d'une organisation spontanée en vésicules.

Chapitre III

Nanocomposites : polystyrène-argile

Partie A.

Préparation des organoargiles

Chapitre III

Nanocomposites : polystyrène-argile

Partie A : *Préparation des organoargiles*

Introduction

Dans la partie A, nous allons nous focaliser sur la modification d'une argile en utilisant les surfactants polymérisables préalablement synthétisés dans le deuxième chapitre. En effet, l'argile étant fortement hydrophile et donc incompatible avec la majorité des matrices polymères généralement organophiles, il est nécessaire au préalable de la modifier organiquement. Une des méthodes la plus courante pour y accéder consiste à introduire des sels de phosphonium ou d'ammonium, portant des fonctions chimiques adéquates, à l'intérieur des galeries de l'argile *via* une réaction d'échange cationique. Dans cette réaction, connue depuis les années 1940,[212] les sels organiques substituent les ions métalliques présents à l'intérieur des feuillets de l'argile (Na^+,Ca^{2+}). Ceci a pour effet de modifier les propriétés de surface de l'argile et d'augmenter la distance intercouches entre les plaquettes de l'argile, facilitant ainsi l'intercalation de la matrice polymère dans l'argile.

Nous avons utilisé des sels d'ammonium quaternaires polymérisables fluorés (F.n-l-m) et hydrocarbonés (H.8-11) pour modifier la montmorillonite selon une procédure simple couramment utilisée dans la littérature.[213-214,30] nous avons aussi mené la même étude en utilisant un tensioactif fluoré non polymérisable F.6-6-N-12 et un tensioactif hydrocarboné non polymérisable H.8-N-12 et ce, pour mettre en évidence un éventuel effet de la partie polymérisable sur le processus d'intercalation.

Les dispersions obtenues seront caractérisées par FT-IR, ATG et DRX.

III.A.1. Dispersion de l'argile

III.A.1.1. Partie expérimentale :

L'argile utilisée est une montmorillonite sodée fournie par la société Southern Clay Products (USA) sous le nom de CLOISITE® Na^+ (lot 11F14GBX006). Elle possède une C.E.C. = 92,6 meq/100g.

Dans un protocole type, 3g d'argile sont dispersés dans 250 mL d'eau distillée sous une agitation mécanique à 700 tours/mn. On ajoute alors 100 mL d'une solution aqueuse de concentration donnée de surfmer fluoré ou hydrocarboné. Le système est maintenu sous agitation pendant un temps t à une température T.

[212] J.E. Jordan. *Journal of Phyicals Colloid Chemistry*. 53 **1949** 294-306.
[213] R. Valsecchi, M. Viganò, M. Levi, S. Turri. *Journal of Nanoscience. Nanotechnology*. 8 **2008** 1835-1841.
[214] L. Betega de Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Diaz. *Appl. Clay Sci*. 42 **2008** 8-24.
[30] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.

L'argile modifiée a été par la suite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et cela, afin d'enlever l'excédent de surfmers qui n'a pas pénétré au sein des galeries de l'argile. Un simple test avec du $AgNO_3$ permet de mettre en évidence la présence de sels d'ammoniums résiduels. Le lavage est arrêté si aucun précipité n'est formé lors de l'addition d'$AgNO_3$ au filtrat (eaux de lavage). Le solide obtenu est par la suite séché jusqu'à poids constant.

Nous avons choisi de faire varier trois paramètres expérimentaux séparément :

1. La concentration du tensioactif : 2 concentrations ont été utilisées correspondantes à 1,5 éq et 3 éq par rapport à la CEC de l'argile.
2. Durée de l'agitation de la suspension après addition de la solution du tensioactif : 3 h, 6 h, 24 h et 48 h.
3. Température d'agitation : ambiante ou 50°C.

Les différentes argiles organophiles modifiées obtenues ont été caractérisées successivement par FT-IR, ATG et DRX.

III.A.1.2. Analyse et caractérisation des argiles modifiées

a. Analyse infrarouge IR-TF

Cette technique d'analyse simple nous permet de mettre en évidence aisément la présence des molécules tensioactives dans l'agile et ce, en se basant sur la comparaison des différentes bandes d'absorption des groupements fonctionnels présents dans l'argile avant et après sa modification.

Nous donnons à titre d'exemple dans la figure 52, les spectres IR de la montmorillonite sodée, la montmorillonite modifiée par le surfmer F.6-6-2 (à 3éq par rapport à la CEC de l'argile) et l'agent tensioactif F.6-6-2. Sur les spectres de l'argile modifiée et non modifiée, nous notons un pic intense à 1057 cm^{-1} et deux bandes à 466 et 522 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons Si-O respectivement.[215-216] La bande à 1115 cm^{-1} est due au mode de vibrations hors du plan de Si–O de la montmorillonite. Les bandes larges à 1665 cm^{-1} et 3634 cm^{-1} sont attribuables aux élongations des groupements hydroxyles de l'eau liés par liaison hydrogène à l'argile.[215-216] Nous avons noté une diminution notable de ces bandes dans les organoargiles comparativement à l'argile sodée ce qui est en accord avec

[215] M. Xu, Y.S. Choi, Y.K. Kim, K.H.I. Wang, I.J. Chung. *Polymer* 44 **2003** 6387-6395.
[216] S. Sadhu, A.K. Bhowmick. *Journal of Applied Polymer Science* 92 **2004** 698-709

les données rapportées dans la littérature.[217] Les autres bandes observées sur le spectre de l'argile modifiée résultent du tensioactif.

On note ainsi l'apparition d'une bande à 1738 cm^{-1} caractéristique de la fonction carbonyle présente dans l'acrylate du surfmer. Cette bande est légèrement décalée par rapport à celle observée sur le spectre du tensioactif F.6-6-2 (figure 52) qui peut être due à une interaction entre la fonction carbonyle du tensioactif et la surface de l'argile et plus probablement *via* l'établissement de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles localisés à l'extrême surface de l'argile. Une bande intense à 1296 cm^{-1} est aussi notée qui correspond à l'élongation des liaisons C-F de la chaîne perfluoralkyle. Deux nouvelles bandes sont observées dans les régions de 2851 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H de la chaine alkyle.

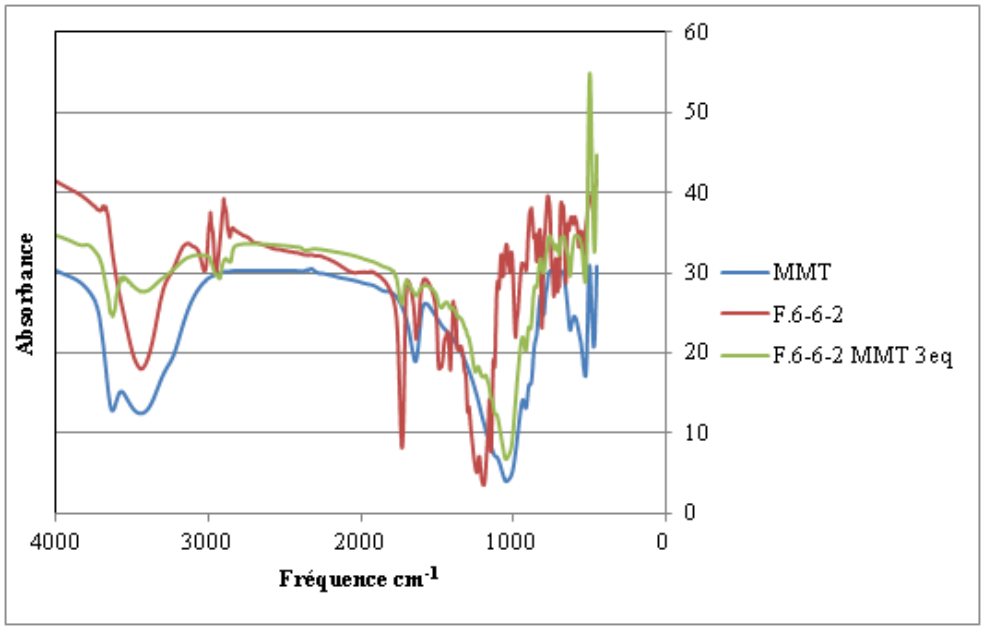


Figure 52. Spectre FT-IR de la montmorillonite sodée, du tensioactif F.6-6-2 et de la montmorillonite modifiée par le F.6-6-2

L'ensemble des spectres IR des organoargiles préparées confirme l'incorporation des tensioactifs dans l'argile (par intercalation dans les feuillets ou à l'état physisorbé) et ce, quelque soit les conditions opératoires utilisées.

Afin de déterminer l'efficacité du processus d'échange cationique et quantifier la quantité de surfmers incorporés dans la montmorillonite selon les conditions opératoires utilisées lors du processus de dispersion, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG).

[217] C.B. Hedley, G. Yuan, B.K.G. Theng. *Applied Clay Science* 35 (3–4) 2007 180–188

b. Analyse thermogravimétrique des dispersions (ATG)

Cette technique consiste à mesurer la perte de masse d'un matériau donné lors du chauffage dans une atmosphère donnée. La stabilité thermique d'un matériau dépend de la structure chimique et des forces intra et intermoléculaires.

Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'air avec une rampe de température allant de 25°C à 900°C à une vitesse de 10°C/min. Pour chaque analyse, une quantité précise d'argile modifiée est placée dans un creuset en alumine (environ 6-9 mg). Le montage est fermé pendant quelques minutes. Dès la stabilisation de la masse, la masse est référencée. La programmation pour tous les échantillons est effectuée de la même façon. L'enregistrement des courbes d'ATG (variation de la masse en fonction de la température) est effectué pour chaque échantillon.

La figure 53 présente les différentes courbes d'ATG obtenues pour les organo/argiles préparées à partir de la montmorillonite et du tensioactif fluoré F.6-6-2 dans différentes conditions opératoires. Nous avons choisi de modifier un paramètre expérimental en maintenant les deux autres constants. Pour rappel, les paramètres modulés sont :

1) Temps d'agitation de la dispersion : 6h, 24h et 48h (T= TA, [surfmer]=1,5 éq /CEC).
2) Température : TA ou 50°C (t= 6h, [surfmer]=1,5 éq /CEC).
3) Concentration du surfmer : [surfmer]=1,5 éq /CEC ou 3 éq /CEC (t=24h, t= 50°C)

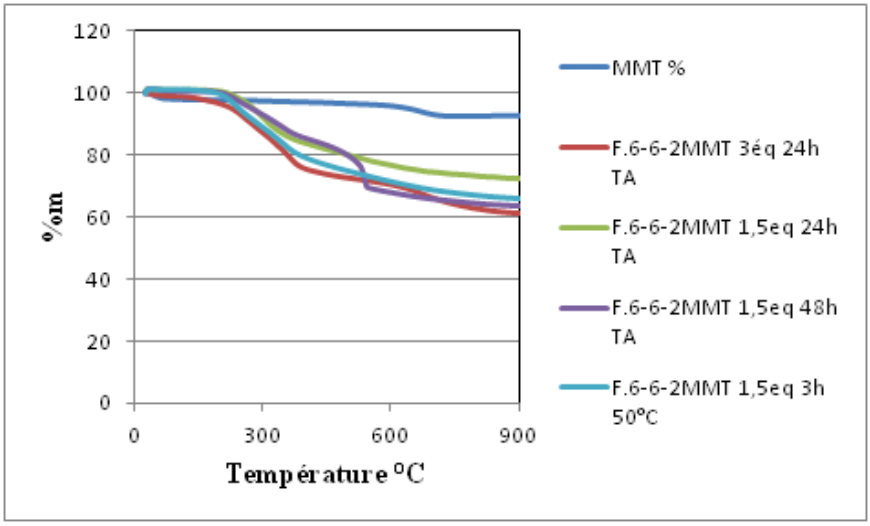


Figure 53. Courbes d'ATG (25 à 900°C / 10°C/mn) obtenues pour les dispersions argile - F.6-6-2

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 25. L'élimination de l'eau adsorbée dans la montmorillonite est de l'ordre de 6.9 en poids% ce qui est en accord avec les données de la

littérature.[30] La quantité d'eau adsorbée est sensiblement réduite pour les organoragiles comparativement à l'argile sodée.

Il est connu qu'il existe deux types distincts d'eau présents dans la montmorillonite : [218]

- Type I correspondant à l'eau adsorbée qui possède une grande mobilité et est facilement éliminable.
- Type II : qui constitue la couche d'hydratation autour des cations échangeables. La présence d'eau dépend du nombre de cations hydratés existant dans l'espace entre les couches.

Entre 200 et 800°C, la Cloisite Na ne subit quasiment aucune dégradation thermique. Ce qui permet d'attribuer cette région dans les spectres des organoargiles à la décomposition des tensioactifs sachant que la majorité des ammoniums quaternaires se dégradent totalement dans cette gamme thermique.

En se basant sur la valeur de la CEC et sur la quantité théorique de masse organique dans l'argile intercalée, il est possible de quantifier le pourcentage d'incorporation du surfmer dans l'argile sodée (X). L'équation suivante a été utilisée: [219]

$$X = \frac{[m\ argile\ avant\ modification] - [m\ argile\ aprés\ modification]}{masse\ molaire\ du\ surfmer} * \frac{1000}{CEC\ de\ l'argile} * 100 \quad (1)$$

Le tableau 25 regroupe les valeurs des pourcentages d'incorporation des surfmers F.6-6-2 et H.8-11 dans l'argile pour les différentes conditions opératoires.

[30] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.
[218] A. Vazquez, M. López, G. Kortaberria, L. Martín, I. Mondragon. *Applied Clay Science* 41 **2008** 24–36
[219] Y.Y. Wang, T.E. Hsieh, *Journal of Materials. Science.* 42 **2007** 4451-4460.

Tableau 25. Effet des conditions opératoires sur le pourcentage d'échange cationique

Surfmers	Vitesse d'agitation (tpm)	[surfmer]/CEC_{MMT}	T de dispersion (°C)	t d'agitation (h)	% échange cationique
F.6-6-2	700	1,5éq	TA	6	18,0
	700	1,5éq	TA	24	36,9
	700	1,5éq	TA	48	57,6
	700	1,5éq	50°C	3	53,6
	700	3éq	TA	24	61,8
H. 8-11	700	1.5éq	TA	6	28,9
	700	1.5éq	TA	24	37,5
	700	1.5éq	TA	48	60,5
	700	1.5éq	50°C	3	51,9
	700	3éq	TA	24	67,5

Il apparait clairement que l'augmentation du temps d'agitation est favorable à l'incorporation des molécules tensioactives dans l'argile. En effet, le taux d'incorporation augmente de 18% à 58% pour le tensioactif F.6-6-2 et 29% à 60% pour le tensioactif H-8-11 lorsque le temps d'agitation passe de 6h à 48h. Un palier comparable est obtenu pour le tensioactif hydrocarboné et fluoré après 48h d'agitation.

La température de la dispersion a aussi un effet positif sur le processus d'intercalation et plus particulièrement pour le monomère fluoré. En effet, lorsque la dispersion est conduite à 50°C au lieu d'avoir lieu à température ambiante, on note que le taux de modification augmente de 18 à 53% pour le surfmer fluoré et de 29 à 52% pour son homologue hydrocarboné.

L'augmentation de la quantité de tensioactif utilisée de 1,5 à 3 éq/CEC permet d'accéder aux meilleurs taux de dispersion tout en réduisant la durée d'agitation de 24heures.

Nous avons ainsi opté pour ces dernières conditions ([surfmer]=3eq/CEC, TA, 24h) pour mener la suite des dispersions. Nous avons préféré éviter le chauffage afin de prévenir les réactions secondaires de polymérisation des surfmers lors de l'intercalation.

Les pourcentages d'incorporation des autres surfmers dans la montmorillonite sodée ont été calculés de la même manière que précédemment. Les données sont regroupées dans le tableau 26.

Nous avons utilisé deux masses molaires pour chaque tensioactif utilisé : en prenant en compte le contre-ion bromure ou sans cet ion. En effet, il a été décrit dans la littérature que

selon la concentration du tensioactif, les ions ammonium s'adsorbent sur les sites cations-échangeables sans leurs contres-ions bromures et ce, probablement du fait que les ions ammonium sont aptes à neutraliser électriquement les sites anioniques de l'argile (groupements hydroxyles). Arrivé à un certain seuil, les tensioactifs s'adsorbent comme molécules neutres (avec ions bromures) dans les intercouches déjà neutralisées.[220-176]

Les deux pourcentages obtenus pour chaque organoargile (avec et sans les ions bromures) permettent ainsi de définir une gamme d'intercalation des tensioactifs dans l'argile.

Les tensioactifs utilisés dans cette étude ont été échangés à 72-81% par rapport aux sites disponibles ce qui est en adéquation avec le comportement de tensioactifs similaires utilisés pour la modification des argiles.[132,221-222]

Tableau 26. Quantité de surfmers incorporés dans la cloisite Na

Molécules	% de dispersion avec Br (%)	% de dispersion sans Br (%)
F.4-6-2	66,2	76,3
F.4-11-2	69,9	72,1
F.6-4-2	59,3	79,0
F.6-6-2	61,8	79,6
F.6-11-2	72,7	81,5
F.6-6-11	60,9	76,5
F.8-6-2	68,8	81,8
H.8-11	67,5	80,8
F.6-6-N-12	63,3	71,5

Toutefois, une étude récente sur l'intercalation de tensioactifs fluorés de structure générale :

$C_nF_{2n+1}CONH\text{-}(CH_2)_2N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ Br^- avec n= 1,2,3,4,5,6,8,10 notés C_nF-S dans une saponite sodée synthétisée par réaction hydrothermale, a montré un taux d'intercalation dépassant la capacité d'échange cationique de l'argile. C_4F-S et C_5F-S ont donné lieu à une limite de saturation d'adsorption de l'ordre de 480% par rapport à la CEC comme le montre la

[220] H. Usami, K. Takagi, Y. Sawaki. *Journal of Chemical Soc*iety Perkin Trans. 2 **1990** 1723.
[176] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D.A. Tryk, H. Inoue. *Langmuir* 18 **2002** 891-896.
[132] X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807–813.
[221] M.A. Osman, M. Ploetze, U.W. Suter. *Journal of Materials Chemistry*. 13 **2003** 2359 –2366.
[222] R. Simons, G.G. Qiao, C.E. Powell, S. A. Bateman. *Langmuir* 26 **2010** 9023–9031

figure 54 ci-dessous. Ce comportement a été expliqué par une organisation des tensioactifs en une structure bicouche dans laquelle le tensioactif est incliné d'un angle de 60° par rapport à la surface de la couche.[223,224]

Par rapport à la quantité de tensioactifs que nous avons introduit initialement (300% de la CEC), il apparait en se basant sur ces données, que nos tensioactifs s'intercalent moins bien. Ceci peut être dû à longueur des bras $C_nF_{2n+1}(CH_2)_l$ relativement longue (n+l varie de 10 à 17) qui gênerait une intercalation en biais.

Afin de compléter cette étude et essayer de trouver une explication à ce comportement, nous avons mené une étude DRX de nos organoargiles.

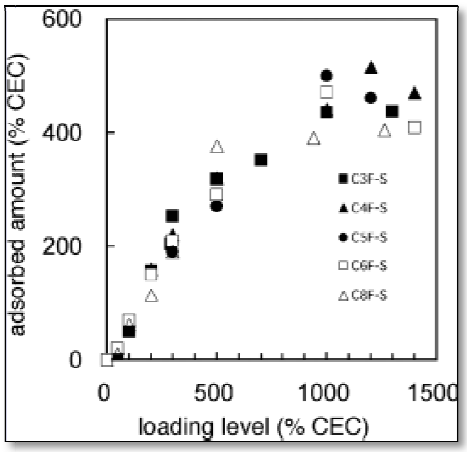


Figure 54: Quantité adsorbée de tensioactifs polyfluorés intercalés dans l'argile à différents taux d'incorporation : C3F-S (carré noir), C4F-S(triangle noir), C5F-S (cercle noir), C6F-S (carré blanc) et C8F-S (triangle blanc) [224]

c. Analyse diffraction de rayon X (DRX)

Le paramètre essentiel qui permet de quantifier la modification de l'argile et clarifier l'orientation des molécules tensioactives dans la structure de l'argile est la distance entre les couches de l'argile. Ce paramètre peut être mesuré par diffraction des rayons X (DRX) et diffraction des rayons X à petits angles (SAXS) en utilisant la formule de Bragg $d = 2\pi/q$ (où q est le vecteur d'onde associé à la position du pic de Bragg). Nous avons utilisé les deux techniques qui ont donné des résultats semblables comme le montre l'exemple représenté sur la figure 55 pour l'organoargile à base du surfmer F.6-6-2 notée F.6-6-2 MMT et l'argile non traitée notée MMT.

[223] T. Yui, H. Yochida, H. Tachibana, D.A. Tryk, H. Inoua. *Langmuir* 18 **2002** 891-896.
[224] T. Yui, S. Fujii, K. Matsubara, R. Saisai, H. Tachibana, H. Yochida et H. Inoua. *Langmuir* 29 **2013** 10705-10712.

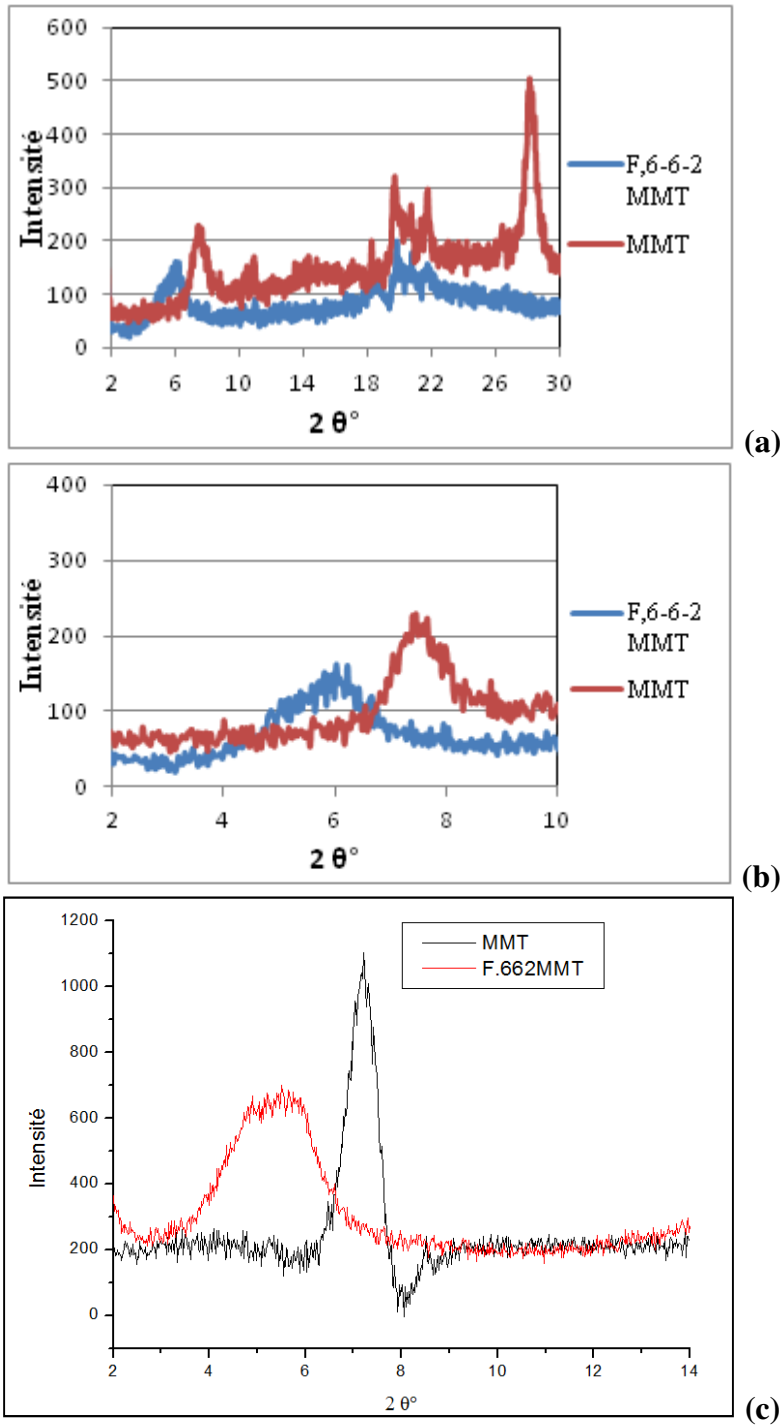


Figure 55. Diffractorgramme de RX de l'organoargile montmorillonite - surfmer F.6-6-2
(a) Diffractorgramme de RX entre 2Θ= 2 et 30°, (b) agrandissement du Diffractorgramme de RX 2Θ= 2-10°, (c) Diffractorgramme de SAXS.

Nous avons effectué les analyses sur les poudres d'organoargiles préalablement séchées. Le choix de la série de tensioactifs présentée dans le tableau 27 comme agents intercalants permettra de déterminer l'effet :

- Du fluor, en comparant les tensioactifs fluorés avec le tensioactif hydrocarboné.
- De la fonction polymérisable, en comparant la série de surfmers avec les tensioactifs classiques.
- De la longueur des différentes chaînes : chaîne perfluoroalkyle, l'espaceur l entre la chaîne perfluoroalkyle et la tête polaire, et l'espaceur m entre la tête ammonium et la fonction acrylique.

Les données obtenues sont regroupées dans le tableau 27. Un spectre de diffraction type est donné dans la figure 55.

Tableau 27. Distance d_{001} interfeuillets des organoargiles préparés

Agiles	2θ °	d_{001} (A°) par SAXS
MMT-Na^+	7,21	12,17
F.4-6-2 MMT	4,11	21,46
F.6-4-2 MMT	5,92	14,90
F.6-6-2 MMT	5,24	16,82
F.6-11-2 MMT	4,36	20,24
F.6-6-11 MMT	4,54	19,43
F.8-6-2 MMT	4,87	18,21
H.8-11 MMT	4,03	21,89
F.6-6-N-12 MMT	8,22	10,75
	5,73	15,41 (majoritaire)
	3,51	25,11
H.8-N-12 MMT	3,61	24,42 (majoritaire)
	6,1	14,4
	7,9	11,2

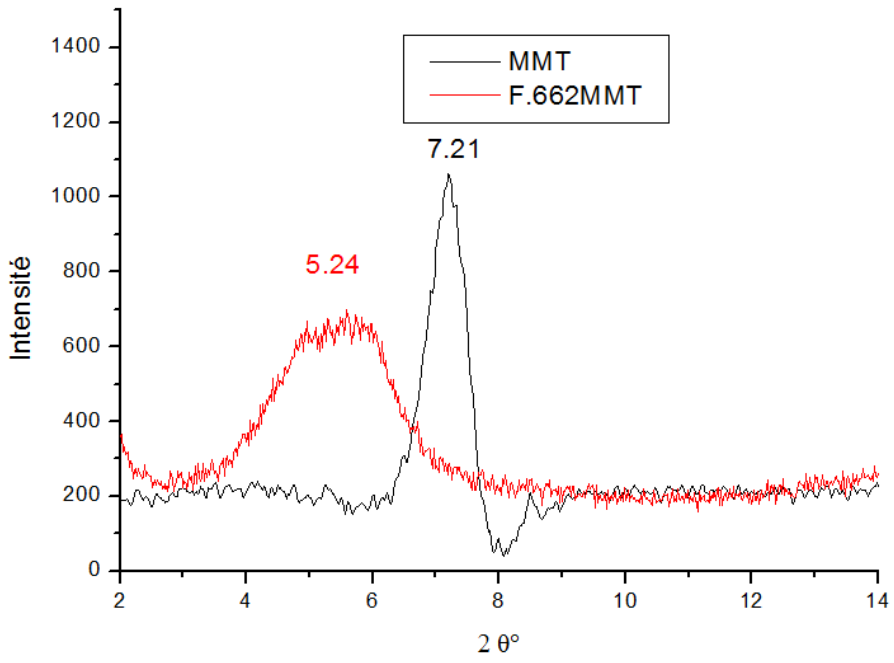


Figure 56. Diffractorgramme de SAXS du surfmer F.6-6-2 incorporé dans la MMT

Le spectre de diffraction de la montmorillonite sodée Cloisite Na+, présente une réflexion (001) d'environ 2θ=7,21 ° ce qui correspond à une distance inter-couche de d_{001}=12,17 A°. Cette valeur est comparable avec ce qui a été décrit dans la littérature et nous confirme que l'argile est hydratée. [225- 226]

Après modification de l'argile avec les tensioactifs, nous avons noté pour l'ensemble des argiles une augmentation notable de l'espacement basal ce qui confirme, comme pour les analyses ATG, que l'intercalation a bien eu lieu. Nous donnons à titre d'exemple dans la figure 56 le spectre SAXS de l'argile modifiée par le tensioactif F.6-6-2.

Les tensioactifs classiques (H.8-N-12 et F.6-6-N-12) ont donné l'élargissement des feuillets de l'argile le plus important (figure 57). Toutefois, dans les deux cas, nous notons la présence de pics supplémentaires correspondant à d001 = 15,41 A° pour le F.6-6-N-12 et 14,40 A° pour le H.8-N-12 ce qui indique que différentes structures coexistent dans chaque échantillon. Le pic correspondant à d = 12,17 A° et d= 10,75 A° existant dans les organoargiles H.8-11-12 MMT et F.6-6-N-12 MMT respectivement est probablement celui de l'argile qui n'a pas subi de modification.

[225] R. Bongiovanni, E.A. Turcato, A. Di Gianni, S. Ronchetti, *Progress. Orgranic Coating*. 62 **2008** 336-343.
[226] K. Norrish, *Discuss. Faraday Society*. 18 **1954** 120-134.

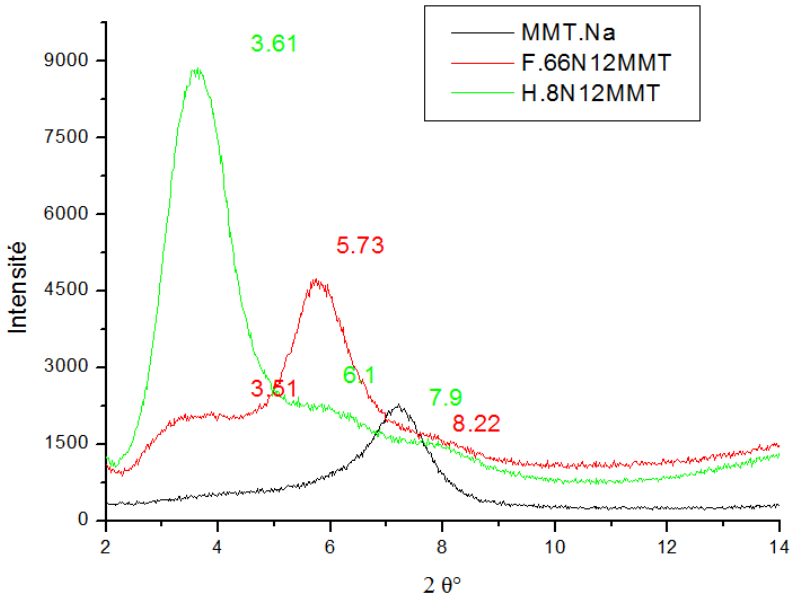


Figure 57. Diffractorgramme de SAXS des organoargiles à base des tensioactifs F.6-6-N-12 MMT et H.8.N-12 MMT

On note par ailleurs, en comparant la série des tensioactifs polymérisables fluorés et le surfmer hydrocarboné H.8-11 que ce dernier permet d'accéder à la valeur de *d* la plus importante de l'ordre de 21,89 A°.

L'effet de la longueur des chaînes fluorées et hydrocarbonées est plus complexe. Il apparait clairement que l'allongement des espaceurs hydrocarbonés l et m permettet d'augmenter les distances interfolliaire (figure 58). En effet, cette distance passe de 16,82 A° à 19,43 A° pour les argiles modifiées par les surfmers F.6-6-2 et F.6-6-11 respectivement. De même, on note une augmentation progressive de d de l'ordre de 14,90 A°, 16,82 A° et 20,24 A° pour l = 4, 6, 11 respectivement (n=6, m=2).

L'effet de la longueur de la chaine fluorée n'est pas linéaire. Les chaines fluorées en C_4F_9 permettent d'accéder à la valeur de d la plus importante (figure 58).

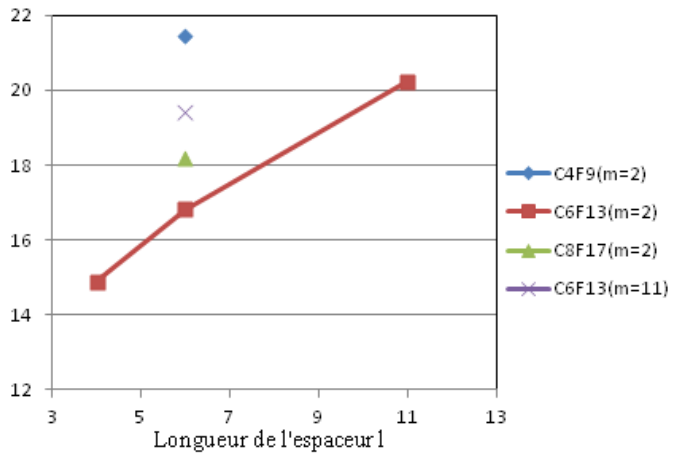


Figure 58. Évolution de la distance interfolliaire en fonction des paramètres structuraux n, l et m

Afin d'expliquer ces comportements, nous nous sommes référés aux travaux décrits dans la littérature sur la modification d'argiles par des tensioactifs semblables. L'orientation d'ions alkyl ammoniums dans la montmorillonite[227] a montré dans le passé que ces tensioactifs pouvaient s'orienter parallèlement à la surface de l'argile en monocouche (correspondant à une distance d_{001} de 1,4 nm), en bicouche latérale (correspondant à une distance d_{001} de 1,8 nm), en couche pseudotrimoléculaire (correspondant à une distance d_{001} de 2,3 nm), ou en structure inclinée paraffinique (correspondant à une d_{001} de 4,6 nm).

En se basant sur ces données, les monomères F.6-4-2, F.6-6-2, F.6-6-N-12 s'orienteraient en monocouche, les monomères H.8-N-12 et une partie des molécules du tensioactif F.6-6-N-12 s'aligneraient en couche pseudotrimoléculaire alors que les autres monomères formeraient une bicouche.

Un autre paramètre qui permettrait de prédire l'orientation microscopique des tensioactifs est la surface occupée par chaque tensioactif à la surface de l'argile. Il est possible d'y accéder en se basant sur la surface spécifique de la montmorillonite (750 m^2/g) et la quantité d'intercalation à la saturation (nombres de molécules) pour chaque tensioactif.

$$A\ (\mathrm{A}^{\circ 2}) = \frac{750}{X \text{ x } 0{,}01 \text{ x } 0{,}001 \text{ x } N}\ 10^{20} \quad (2)$$

Avec X= pourcentage de dispersion calculé par ATG (en prenant la masse sans brome). *N* est le nombre d'Avogadro.

[227] G. Lagaly. *Solid State Ionics* 22 **1986** 43–51.

Les surfaces occupées par chaque molécule de tensioactif sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 28. Surfaces occupées par chaque molécule de tensioactif

Tensioactifs	A ($\mathbf{A}^{\circ 2}$)
F.4-6-2	163
F.4-11-2	173
F.6-4-2	158
F.6-6-2	156
F.6-11-2	153
F.6-6-11	163
F.8-6-2	152
H.8-11	154
F.6-6-N-12	174

Les valeurs des aires occupées augmentent dans l'ordre suivant :

H.8-11, F.6-4-2, F.6-6-2, F.8-6-2, F.6-11-2 < F.4-6-2, F.6-6-11 < F.4-11-2, F.6-6-N-12

Il est très difficile de déduire une relation entre cette échelle et la structure chimique des tensioactifs.

Rappelons que l'air de la section transversale d'une chaine hydrocarbonée en conformation trans a été estimée à 18-20 A° [228] alors que celle d'une chaine alkyle d'un ammonium quaternaire d'une membrane Langmuir-Blodgett (LB) sur le mica est de l'ordre de 26 A° et ce, selon l'angle d'inclinaison et la configuration de la tête ammonium par rapport à cette chaîne.[229]

[228] (a) E.F. Porter. *Journal of American Chemical Society* 59 **1937** 1883-1893.
(b) G. Foti, M.L. Belvito, E.J. Kovats. *Chromatography* 440 **1988** 315-319.
(c) D.K. Schwartz, R. Viswanathan, J. Garnaes, J.A. Zasadzinski. *Journal of American Chemical Society* 115 **1993** 7374-7380.
(d) I. Kuzmenko, V.M. Kaganer, L. Leiserowitz. *Langmuir* 14 **1998** 3882-3888.

[229] (a) B. Li, M. Fujii, K. Fukuda, T. Kato, T. Seimiya. *Journal of Colloid Interface Science* 209 **1999** 20-25.
(b) M. Fujii, B. Li, K. Fukuda, T. Kato, T. Seimiya. *Langmuir* 17 **2001** 138-142.
(c) Y.H. Tsao, S.X. Yang, D.F. Evans. *Langmuir* 10 **1991** 3154-3159.

En effet, en se référant à cette valeur et en supposant une orientation microscopique des molécules de tensioactifs similaire à celle des films LB, l'équation (2), permet de déduire la quantité maximale de tensioactif intercalée dans les couches de l'argile qui est égale à 4,8 mmol/g. ainsi la quantité de tensioactif correspondante à la saturation = 4,8 mmol/0,927 éq =5,17 éq/CEC.

Les taux d'intercalation de nos tensioactifs sont très éloignés de cette valeur où l'ensemble de la surface spécifique de l'argile serait recouverte par les têtes polaires des tensioactifs.

Cela expliquerait pourquoi les valeurs de A obtenues dans notre étude sont si élevées. En effet, aux concentrations initiales de tensioactifs utilisées, ces agents ne peuvent pas former un assemblage compact (la quantité de tensioactif intercalée n'est pas suffisante pour accéder à la saturation).

Il serait intéressant dans le futur de faire une étude complémentaire en augmentant la quantité de tensioactif additionné au-delà de 3éq/CEC de l'argile pour arriver à une éventuelle saturation des couches de l'argile.

Pour avoir une idée de l'espace libre disponible dans les galeries de l'argile pour l'inclusion des molécules tensioactives, nous l'avons calculé dans le tableau 29, en soustractant l'épaisseur intrinsèque de la couche aluminosilicatée du feuillet d'argile (9,6 A°) de la distance observée d en SAXS pour les organoargiles. [164]

Tableau 29. Espace libre

	d (A°)	Espace libre (A°)
F.4-6-2	21,46	11,86
F.6-4-2	14,9	5,3
F.6-6-2	16,82	7,22
F.6-11-2	20,24	10,64
F.6-6-11	19,43	9,83
F.8-6-2	18,21	8,61
H.8-11	21,89	12,29
F.6-6-N-12	15,41	5,81
H.8-N-12	24,42	14,82

[164] R. Simons, G. G. Qiao, C. E. Powell and S.A. Bateman. *Langmuir* 26 **2010** 9023–9031.

D'autre part nous avons calculé les structures optimisées des molécules tensioactives en utilisant la méthode PM3 MO.[176]Ceci nous a permis de déterminer divers paramètres notamment :

- L_1 : la longueur de la face opposée à l'angle de recourbement
- L_2 : la longueur de la chaine fluorée
- L_3 : la longueur de la chaîne hydrocarbonée globale incluant la tête ammonium
- Θ : angle de recourbement présent entre les deux bras de la molécule tensioactive

Nous donnons à titre d'exemple dans la figure 59 la structure optimisée du surfmer F.6-6-2 commune à toutes les molécules tensioactives étudiées. Nous remarquons que la géométrie est sous forme d'une structure semitriangulaire avec une torsion au niveau de la jonction entre la chaîne fluorée et le reste du squelette de la molécule.

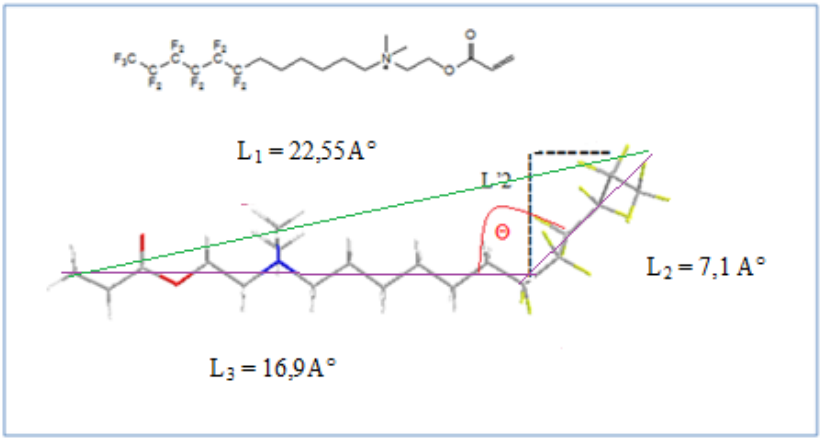


Figure 59. Structure moléculaire du surfmer F.6-6-2

Nous avons noté toutefois, pour le surfmer F.6-6-11 (cf. figure 60) une géométrie différente puisque la molécule a tendance à se torde en deux points : au niveau de la jonction entre la chaine fluorée et l'espaceur hydrocarboné (comme précédemment) et aussi au niveau de l'espaceur entre la tête ammonium et la fonction acrylate (au niveau de C3 en partant de l'ammonium).

[176] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D.A. Tryk, H. Inoue. *Langmuir*. 18 2002 891-896.

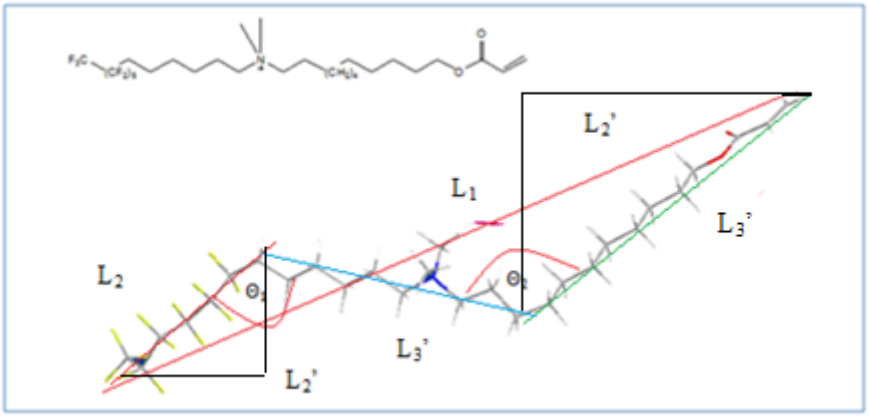


Figure 60. Structure moléculaire du surfmer F.6-6-11

Les différents paramètres géométriques moléculaires de l'ensemble de surfmers et tensioactifs fluorés et hydrocarbonés sont regroupés dans le tableau 30.

Tableau 30. Géométrie moléculaire des surfmers et tensioactifs fluorés et hydrocarbonés

	L_1 A°	**L_2 A°**	**L'$_2$ A°**	**L_3 A°**	**Θ °**	**Espace libre (A°) Calculé précédemment**
F.4-6-2	16,84	4,78	2,78	16,77	107,9	11,86
F.6-4-2	13,42	5,39	5,16	14,56	106	5,3
F.6-6-2	21,58	6,34	5,32	17,04	117,7	7,22
F.6-11-2	23,09	4,84	3,47	21,68	105	10,64
F.6-6-11	31,31	6,95	5,47 14,58	L_3 16,17 L_3' 14,8	**$Θ_1$** 128 **$Θ_2$** 113,3	9,83
F.8-6-2	21,62	6,3	5,08	18,25	114,5	8,61
H.8-11	25,68	14,68	9,95	14,32	119,1	12,29
F.6-6-N-12	28,92	6,67	6,14	24,90	128,1	5,81 ; 15,51
H.8-N-12	25,54	10,78	5,99	15,74	170,7	14,82

En comparant les valeurs d'espaces libres calculées sur la base des données expérimentales SAXS avec les valeurs L1, L2 et L3, il apparait que celles-ci sont de l'ordre de grandeur du paramètre L2 ce qui est en faveur d'un alignement planaire des molécules (parallèle aux feuillets d'argile). Il semblerait improbable que les molécules soient perpendiculaires aux feuillets de l'argile (dans ce cas les valeurs de l'espace libre seraient plus proches de L1).

Dans le cas du F.6-4-2 et F.6-6-2 et F.6-6-N-12, les valeurs de l'espace libre et de L2 (plus particulièrement L'2 = L2 x cos(Θ-90) sont très proches ce qui suggère un arrangement en monocouche conformément à ce que nous avons décrit précédemment.

Pour les autres tensioactifs, l'espace libre est plus grand que L2(L'2) ce qui favoriserait l'empilement des molécules en multicouches (bicouche ou pseudotricouches…).

Sur la base de ces résultats et des données de la littérature, nous proposons le schéma suivant :

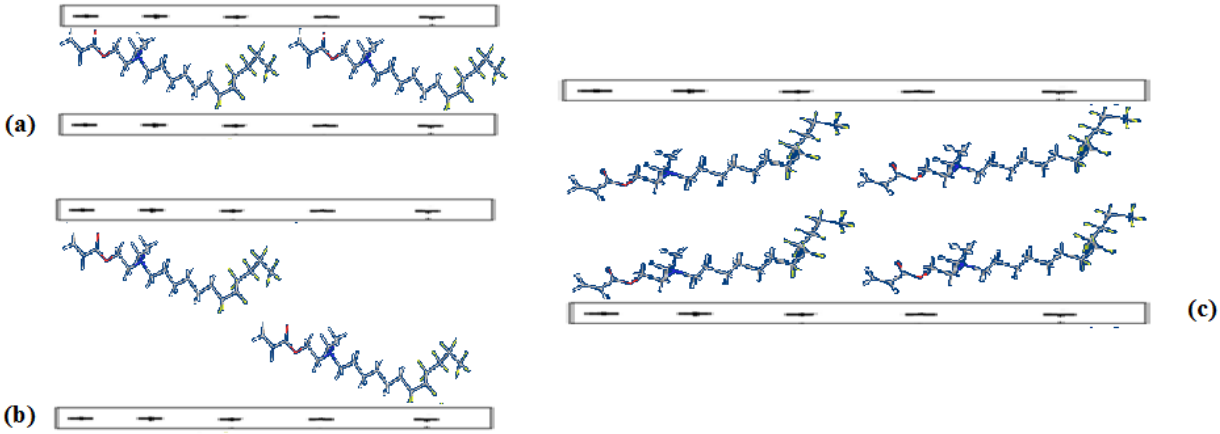


Figure 61. Orientation possible des organoargiles : (a) structure en monocouche du F.6-6-2 MMT, (b) structure bicouche et (c) structure en pseudotricouche

Partie B.

Copolymères styrène-surfmers

Chapitre III

Nanocomposites : polystyrène-argile

Partie B : *Copolymères styrène-surfmers*

Introduction

Avant d'entamer la préparation des nanocomposites polystyrène-argile en utilisant comme additifs les organoargiles précédemment préparées, il nous a paru primordial dans un premier temps, d'étudier le comportement des surfmers fluorés ou hydrocarbonés en polymérisation radicalaire vis-à-vis du styrène. En effet, cela nous permettra de prédire la compatibilité de ces monomères avec le styrène et leur tendance à copolymériser ou à homopolymeriser. Une copolymérisation du styrène avec les surfmers intercalés dans les feuillets de l'argile favorisera le mouvement de ces feuillets et leur délamination pour accéder aux nanocomposites exfoliés souhaités.

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, les polymères à base de fluor ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés spécifiques telles que la stabilité thermique et chimique, la résistance au vieillissement et aux intempéries, les faibles valeurs des constantes diélectriques, des indices de réfraction et des énergies de surface et leur inflammabilité.[230-231] Ils trouvent ainsi de nombreuses applications dans des domaines technologiques comme l'industrie automobile et l'aérospatiale, en microélectronique et optique, les peintures résistantes aux intempéries, les peintures hydrophobes et oléophobes et antigraffiti.[232-233]

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la réactivité des monomères à base de fluor qui est souvent considérablement réduite en raison de l'effet délectronégative du fluor.[234]

Des procédures complexes pour leur conversion en composés macromoléculaires sont souvent nécessaires.[234-235] De plus, les homopolymères à base de fluor ont souvent l'inconvénient d'être insolubles dans la majorité des solvants organiques communément utilisés et possèdent un caractère cristallin qui limite leur utilisation.

[230] S. Saidi, F. Guittard, S. Géribaldi. *Polymer International* 51 **2002** 1058-1062.
[231] L. K. Kostanski and A. E. Hamielec. *Polymer* 33 **1992** 3706- 3710.
[232] M.J. Lina, A. Dessaint, *EP Pat. CAN 108*: 22421 225 **1987** 26.
[233] E. Casazza, A. Mariani, L. Ricco, S. Russo. *Polymer* 43 **2002** 1207-1214.
[234] B. Boutevin, B. Ameduri. *Macromolar Symposia* 82 **1994** 1-17.
[235] F. Ciardelli, M. Aglietto, L. Montagnini di Mirabello, E. Passaglia, S. Giancristoforo, V. Castelvetro, G. Ruggeri. *Progress in Organic Coatings* 32 **1997** 43–50.

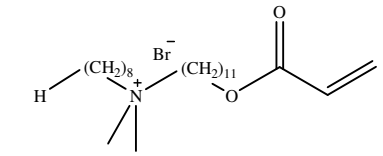
Une des manières de surmonter ces inconvénients consiste à les copolymériser avec des monomères non fluorés pour produire divers polymères contenant différents pourcentages de fluor. [236-240]

Dans ce contexte, la prévision de la composition du copolymère est nécessaire pour accéder à des matériaux ayant des propriétés appropriées. Les rapports de réactivité sont des paramètres importants qui peuvent donner des informations sur la réactivité relative de paires de monomères, sur l'aspect mécanistique et cinétique de la réaction de copolymérisation et sur la composition du copolymère pour toute composition de départ en batch, semi-batch ou en réacteur continu.

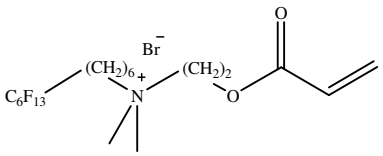
Nous rapportons dans cette partie, la détermination des rapports de réactivité pour la réaction de copolymérisation entre le styrène et deux monomères fluorés (F.6-6-2 et F.6-6-11). A notre connaissance, aucune étude sur la détermination de tels paramètres pour des systèmes surfmers fluorés-styrène n'a été décrite dans la littérature. Le modèle de copolymérisation classique a été déterminé en utilisant les méthodes de linéarisation de Fineman -Ross (FR) et Kelen- Tüdos (KT). Par la suite, les valeurs de Q et e ont été calculées par la méthode d'Alfrey et Price.

L'objectif de l'étude est de déterminer l'impact de la longueur de l'espaceur hydrocarboné, reliant la fonction acrylique à la tête d'ammonium, sur la réaction de copolymérisation des monomères correspondants avec le styrène. Une étude comparative de la polymérisation du styrène avec un monomère tensioactif hydrocarboné de structure proche (H.8-11) a également été menée.

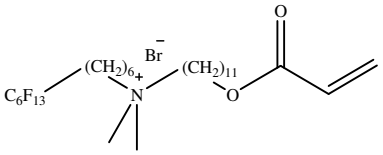
[236] S. Affrossman, P. Bertrand, M. Hartshorne, T. Kiff, D. Leonard, R.A. Pethrick, R.W. Richards. *Macromolecules* 29 **1996** 5432-5437.
[237] S. Affrossman, M. Hartshorne, T. Kiff, D. Leonard, R.A. Pethrick, R.W. Richards. *Macromolecules* 27 **1994** 1588-1591.
[238] B. Xu, L. Li, A. Yekta, Z Masoumi, S. Kanagalingam, M.A. Winnik, K . Zhang, P.M. Macdonald. *Langmuir* 13 **1997** 2447-2456.
[239] H. Zhang, T. Hogen-Esch, F. Boschet, A. Margaillian. *Journal of Amercan Chemical Society* 37 **1996** 731-739.
[240] H. Zhang, J. Pan, T.E. Hogen-Esch. *Macromolecules* 31 **1998** 2815-2821.



H.8-11



F.6-6-2



F.6-6-11

Figure 62. Tensioactifs utilisés pour déterminer les rapports de réactivité

III.B.2. Rapports de réactivité des monomères

Lorsque le mélange de deux monomères A et B est mis en présence d'un initiateur radicalaire, l'équation (1) de copolymérisation peut être notée de la manière suivante :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{ra[A]+[B]}{rb[B]+[A]} \quad (1)$$

Le rapport d[A]/d[B] représente le rapport molaire des deux monomères dans le mélange réactionnel. r_a et r_b nommés rapports de réactivité de A et B respectivement, définissent la tendance relative des monomères à s'auto-propager (self propagation) ou à subir des propagations croisées (cross propagation). Si $r_a > 1$, le monomère A tend à s'homopolymériser avec soit même, alors que si $r_a < 1$, la copolymérisation est favorisée.

Ces rapports de réactivé sont mesurés à partir des rapports initiaux des monomères et la composition des copolymères résultants pour des faibles taux de conversion. Il existe plusieurs procédures développées pour résoudre l'équation de composition instantanée.[241-242]

Nous avons utilisé dans cette étude l'équation de Fineman-Ross (FR) pour déterminer les rapports de réactivité du styrène (A) et le surfmer F.6-6-2, F.6-6-11 ou H.8-11 (noté B) :

$$G = r_a H - r_b \quad (2)$$

Dans laquelle :

r_a et r_b représentent les rapports de réactivité des monomères A et B respectivement

[241] P.W. Tidwell, G.A. Mortimer. *Journal of Polymer Science Part A* 3 **1965** 369-387.
[242] F.R. Mayo, F. M. Lewis. *Journal of American Chemical Society* 66 **1944** 1594-1601.

$$G = \frac{x(X-1)}{X}$$

$$H = \frac{x^2}{X}$$

$x = \frac{f_A}{f_B}$ (f_A, f_B sont les fractions molaires de A et B dans le mélange initial)

$X = \frac{F_A}{F_B}$ (F_A et F_B sont les fractions molaires de A et B dans le copolymère).

Dans ce cas, chaque experience donne un point (G, H). Une ligne droite devra passer par ces points. La pente de cette droite est r_a et l'ordonée à l'origine est r_b.

L'inverse de l'équation de Fineman-Ross (FR inverse) donne :

$$\frac{G}{H} = -\frac{r_b}{H} + r_a \quad (3)$$

Nous avons également utilisé la méthode de Kelen et Tüdos pour déterminer les valeurs des rapports de réactivité.[243] Cette méthode présente l'avantage d'éviter le caractère non symétrique de l'équation de Fineman-Ross affectant les valeurs de r_a et r_b (Equation 4) :

$$\eta = \left(r_a + \frac{r_b}{\alpha}\right)\zeta - \frac{r_b}{\alpha} \quad (4)$$

Où

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H}$$

$$\zeta = \frac{H}{\alpha + H}$$

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} . H_{min}}$$

Le paramètre α est égal à la racine carrée du produit de la plus grande valeur de H et de la plus petite valeur de H pour une série de copolymérisation. L'introduction de la constante α à l'avantage de limiter le domaine de variation de η et de ζ à une intervalle (0, 1) au lieu de (0, ∞) pour G et H. De plus, un changement entre A et B n'affecte pas les valeurs de r_a et r_b. Le tracé de η en fonction de ζ donne une droite où r_a et ($-r_b/\alpha$) sont les valeurs de η pour ζ=1 et ζ=0 respectivement.

Des traitements plus élaborés faisant intervenir des calculs informatisés ont été aussi décrits. Cependant, si nous prenons en considération les précisions experimentales pour le calcul des

[243] T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi. *Polymer* 2 **1980** 71-76.

différentes compositions, nous pouvons considérer que les méthodes de Fineman-Ross et Kelen-Tüdos sont adéquates dans la plupart des cas étudiés.

III.B.3. Résultats et discussions :

III.B.2.1. Partie expérimentale :

Les réactions de copolymérisation ont été menées dans de l'acétonitrile dans des tubes RMN préalablement purgés à l'azote en utilisant le biphényl comme étalon interne et le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur. Les concentrations totales des monomères et de l'initiateur ont été maintenues à 0,5 M et 0,01 M respectivement. Un mélange a été préparé avec la quantité souhaitable de monomères, biphényl, AIBN et acétonitrile. Deux fractions égales du mélange ont été transférées dans deux tubes RMN (tube de référence et tube de réaction). Le tube de référence a été inhibé (quenché) avec 0,4 mL d'une solution d'acétone-d^6 saturée d'hydroquinone. Le second tube a été refroidi et purgé avec l'azote. La solution est chauffée à 80°C pendant 20 min puis quenchée d'une manière similaire au tube de référence. Chaque étude cinétique a été répétée trois fois et les valeurs des rapports de réactivité ont été obtenues avec une précision de ± 0,2.

Les études cinétiques de ^{1}H RMN ont été effectuées par mesure des concentrations résiduelles en monomères. L'utilisation du biphényle avec une concentration bien connue nous a permis de réaliser ces études. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre MHz Bruker AC-200 dans l'acétone-d^6 en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence.

III.B.2.2. Analyse de la copolymérisation

La RMN du proton a été utilisée pour accéder à la concentration résiduelle des monomères (styrène et surfmer). L'analyse a été effectuée en comparant, à t_0 et t_0 + 20 mn (temps pour lequel le taux de conversion est inférieur à 10%), l'intensité intégrée des signaux du styrène à 5,25 ppm (H_{cis}-CH=CH-Ph) et des acrylates (H_2C = CH-) à 6,01 ppm pour (F.6-6-2), à 5,90 ppm pour (F.6-6-11) et à 5,78 ppm pour (H.8-11).

Le spectre RMN-^{1}H du mélange réactionnel du système styrène-F.6-6-2 est donnée à titre d'exemple dans la figure 63.

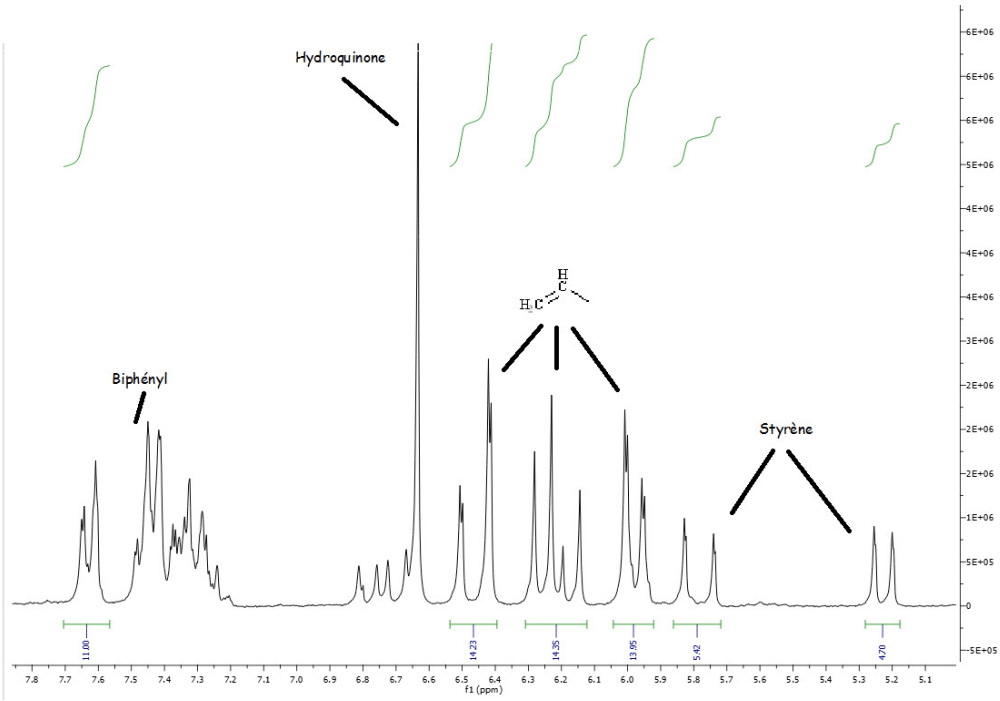


Figure 63. Spectre RMN ^{1}H du mélange réactionnel pour le système styrène-F.6-6-2

Les résultats de copolymérisation du styrène avec les trois monomères sont donnés dans les tableaux 31, 32 et 33. Les valeurs comparatives des rapports de réactivité du styrène et des tensioactifs polymérisables, notées r_s et r_a, respectivement déterminées par les méthodes de Fineman-Ross (FR) et Kelen-Tüdos (KT) sont reportées dans le tableau 34. Les graphes de FR et KT pour le système Styrène-F.6-6-2 sont donnés à titre d'exemple dans les figures 64 et 65.

Tableau 31. Paramètre de Fineman-Ross et Kelen Tüdos pour le système Styrène-F.6-6-2

Cinétique	f_s	x	F_s	X	G	H	η	ζ
1	*0,860*	*6,143*	*0,820*	*4,556*	*4,794*	*8,283*	*0,489*	*0,845*
2	*0,730*	*2,704*	*0,720*	*2,571*	*1,652*	*2,843*	*0,379*	*0,652*
3	*0,610*	*1,564*	*0,650*	*1,857*	*0,722*	*1,317*	*0,255*	*0,464*
4	*0,590*	*1,439*	*0,610*	*1,564*	*0,519*	*1,324*	*0,183*	*0,466*
5	*0,720*	*2,571*	*0,720*	*2,571*	*1,571*	*2,571*	*0,384*	*0,629*
6	*0,350*	*0,538*	*0,510*	*1,041*	*0,021*	*0,350*	*0,012*	*0,155*

Tableau 32. Paramètre de Fineman-Ross et Kelen Tüdos pour le système Styrène-F.6-6-11

Cinétique	f_s	x	F_s	X	G	H	η	ζ
1	0,910	*10,11*	0,860	*6,143*	*8,465*	*16,643*	*0,455*	*0,894*
2	0,860	*6,14*	0,790	*3,762*	*4,510*	*10,031*	*0,376*	*0,835*
3	0,670	*2,030*	0,630	*1,703*	*0,838*	*2,421*	*0,190*	*0,550*
4	0,570	*1,326*	0,570	*1,326*	*0,326*	*1,326*	*0,099*	*0,401*
5	0,500	*1,000*	0,560	*1,273*	*0,214*	*0,786*	*0,078*	*0,284*
6	*0,200*	*0,250*	0,210	*0,266*	*-0,690*	*0,235*	*-0,312*	*0,106*

Tableau 33. Paramètre de Fineman-Ross et Kelen Tüdos pour le système Styrène-H.8-11

Cinétique	f_s	x	F_s	X	G	H	η	ζ
1	0,840	*5,250*	0,810	*4,263*	*4,019*	*6,465*	*0,539*	*0,866*
2	0,750	*3,000*	0,730	*2,704*	*1,890*	*3,329*	*0,437*	*0,770*
3	0,680	*2,125*	0,710	*2,448*	*1,257*	*1,844*	*0,442*	*0,649*
4	0,540	*1,174*	0,650	*1,857*	*0,542*	*0,742*	*0,312*	*0,427*
5	*0,290*	*0,408*	0,520	*1,083*	*0,031*	*0,154*	*0,027*	*0,134*

Tableau 34. Rapports de réactivité des copolymères F.6-6-2, F.6-6-11 et H.8-11 avec le styrène

Copolymères	Méthode	r_s	r_a	r_s x r_a
St–F.6-6-2	FR	0,60	0,11	0,07
	KT	0,62	0,15	0,09
St–F.6-6-11	FR	0,53	0,49	0,26
	KT	0,55	0,55	0,30
St-H.8-11	FR	0,61	0,01	0,01
	KT	0,64	0,02	0,01

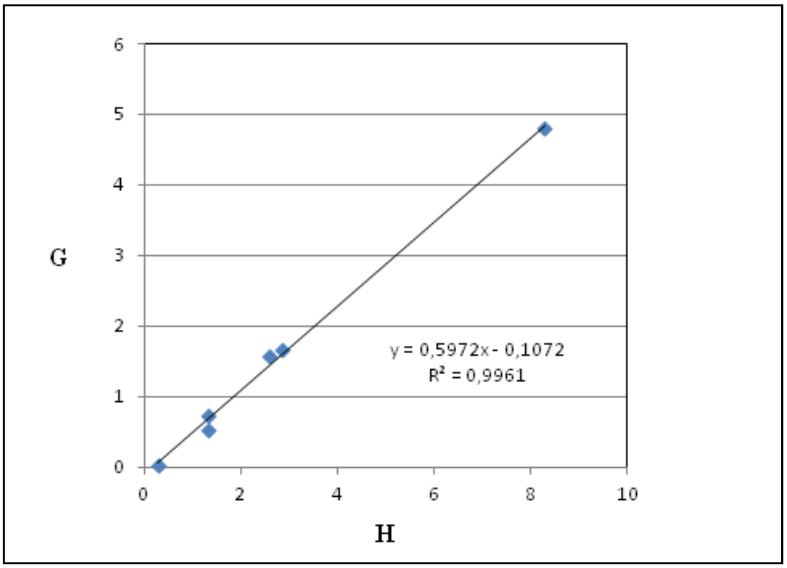


Figure 64. Tracé de Fineman–Ross du copolymère styrène–F.6-6-2

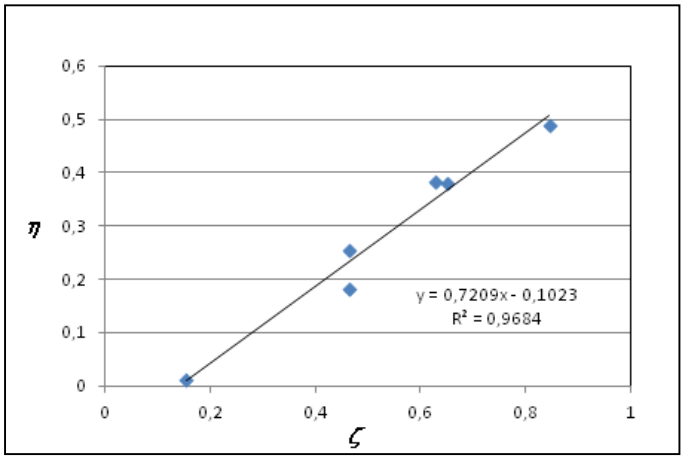


Figure 65. Tracé de Kelen-Tüdos du copolymère styrène–F.6-6-2

Pour tous les systèmes, les valeurs de r_s sont plus élevées par rapport aux valeurs de r_a ce qui implique une plus forte réactivité du styrène en comparaison avec les surfmers fluorés ou hydrocarbonés. On a noté aussi que les valeurs de r_s x r_a sont inférieures à 1 ce qui indique que les séquences des copolymères ont une grande tendance à l'alternance lors de l'addition de molécules de monomères sur les chaines en propagation, en particulier pour les systèmes styrène-F.6-6-2 et styrène-H.8-11 où r_s x r_a sont proches de zéro. Le système styrène-F.6-6-11 possède un caractère plus aléatoire.

Les graphes composition des copolymères en fonction de la composition initiale des monomères présentent une composition azéotropique pour les trois systèmes. Cette composition peut être calculée comme suit :

$$Composition\ Azéotropique = \frac{1-r_s}{2-(r_s+r_A)} \quad (5)$$

Les compostitions azéotropiques pour les copolymères Styrène-F.6-6-2, Styrène-F.6-6-11 et Styrène-H.8-11 sont respectivement 31, 50 et 27 mol% surfmer (Figure 66).

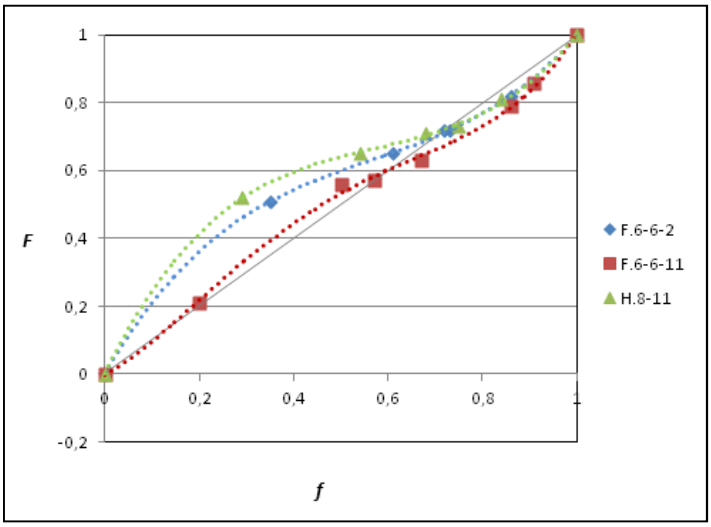


Figure 66. Diagramme des compositions instantanées des systèmes styrène-surfmers

En comparant les valeurs de $1/r_s$ qui consistent en le rapport des constantes de vitesse de propagation croisée sur la constante de vitesse d'auto-propagation respectivement, il nous a été possible de déterminer la réactivité relative des macroradicaux vis-à-vis des différents monomères et d'établir ainsi une échelle de réactivité des différents surfmers envers le styrène. Nous avons obtenu l'échelle de réactivité suivante : F.6-6-11> F.6-6-2 ≥ H.8-11 (tableau 35). Ce résultat est en bon accord avec les études menées avec la série F-alkylalkylacrylate où il a été démontré que l'augmentation de la longueur de l'espaceur entre

la chaîne fluorée et le groupement polymérisable a un effet positif sur la réactivité des monomères.[244,230]

Tableau 35. valeurs de $1/r_s$,e et Q des monomères.

Monomère (M2)	Condition de polymérisation	1/rs	e_a	Q_a
F.6-6-2	M1 = styrène, AIBN, acetonitrile	1,61	0,74	0,47
F.6-6-11	M1 = styrène, AIBN, acetonitrile	1,82	0,29	0,76
H.8-11	M1 = styrène, AIBN, acetonitrile	1,57	1,29	0,30
F6H2A[230]	M1 = styrène, AIBN, acetonitrile	1,61	0,29	0,58
F6H6A[230]	M1 = styrène, AIBN, acetonitrile	0,94	-0,10	0,54
Bromure de (2-methacryloyloxyethyl)diméthyl(dodecyl)ammonium[245]	M1 = styrène, AIBN, DMF	4,54	0,81	1,3

A partir des rapports de réactivité obtenus à partir de la méthode de Kelen Tüdos, nous avons calculé les valeurs de *Q* et *e* pour chaque paire de monomères en utilisant la méthode d'Alfrey-Price.[245] Pour ce faire, nous avons utilisé les équations suivantes (6 et 7):

$$r_s = \frac{Q_s}{Q_a} e^{-e_s(e_s - e_a)} \quad (6)$$

$$e_s = e_a \pm \sqrt{[-\ln (r_s . r_a]} \quad (7)$$

Où Q_s et Q_a sont les mesures de la réactivité du styrène et des surfmers respectivement et sont liées à la stabilisation par résonance des monomères.

e_s et e_a sont les mesures de la polarité des monomères.

Les valeurs de *Q* augmentent avec l'augmentation de la stabilité par résonance du radical, alors que les valeurs de *e* deviennent moins négatives lorsque les groupes attachés à la fonction polymérisables sont plus électroattracteurs.

[244] B. Guyot, B. Ameduri, B. Boutevin, M. Melas, M. Viguier, A. Collet. *Macromolecular Chemistry and Physics* 199 **1998** 1879-1885.
[230] S. Saidi, F. Guittard, S. Geribaldi. *Polymer International* 51 **2002** 1058-1062.
[230] S. Saidi, F. Guittard, S. Geribaldi. *Polymer. Internetional* 51 **2002** 1058-1062.
[245] T. Jr. Alfrey, C.C. Price. *Journal of Polymer Scientist* 2 **1947** 101-106.

On prenant le styrène comme référence (Q= 1 et e= -0,8), nous obtenons les valeurs de Q et e pour les trois surfmers qui sont regroupées dans le tableau 34 avec, à titre de comparaison, celles de monomères non ioniques *F*-hexylethylacrylate (F6H2A) et *F*-hexylhexylacrylate (F6H6A).[230]

Les valeurs de e diminuent comme suit : H.8-11 > F.6-6-2 > F.6-6-11 suggérant que l'électro-densité de la double liaison de la fonction acrylique est plus importante pour le monomère F.6-6-11. Cela pourrait être expliqué par le fait que plus la chaine fluorée est proche de la double liaison et plus l'effet électroattracteur des atomes de fluor est perçue par cette dernière. La valeur élevée de e dans le cas du monomère hydrocarboné H.8-11 est toutefois inattendue.

Par ailleurs, lorsque l'on compare les valeurs de e des monomères acryliques H.8-11 et F.6-6-2 avec des analogues fluorés non ioniques décrits précédemment,[230] nous pouvons clairement voir que les surfmers conduisent à des valeurs de e beaucoup plus élevées et ce même dans le cas où la chaîne fluorée est plus éloignée de la fonction acrylique pour une série de surfmers. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de celle décrite pour la 2,2,2-trifluoroéthylacrylate où la chaîne fluorée est espacée par une seul groupement méthylène (e = 1,13).[246]

Ce comportement a été déjà signalé pour les sels d'alkyle à longue chaîne de méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle où les valeurs de Q et e étaient plus élevées que celles du monomère homologue non ionique : le méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle.[247] De telles valeurs élevées de Q et e pour les monomères cationiques ont été expliquées par une interaction intramoléculaire entre l'atome d'oxygène du groupement carbonyle de la fonction acrylique avec le groupement ammonium chargé positivement, ce qui conduit à un système conjugué plus long entre les groupements vinyle et carbonyle du monomère. La densité électronique du groupe vinyle se trouve ainsi réduite.

Sur la base des mesures de tensions de surface et des concentrations micellaires critiques, nous avons démontré précédemment (chapitre 2, partie B) que les présents surfmers présentent une conformation comparable où le carbonyle de la fonction ester du groupement polymérisable interagit avec l'atome d'azote du groupement onium via une structure compacte

[230] S. Saidi, F. Guittard, S. Geribaldi. *Polymer International* 51 **2002** 1058-1062.
[246] C.U. Jr Pittman, M. Ueda, K. Iri, Y. Imai. *Macromolecules* 13 **1980** 1031-1036.
[247] K. Nagai, I. Fujii, N. Kuramoto. *Polymer* 33 **1992** 3060-3065.

réduisant la polarité du substituant ester.[194] Ceci explique les valeurs plus elevées de *e* pour les surfmers par rapport aux monomères analogues F6H2A et F6H6A. Nous notons que ce type de conformation est moins rigide lorsque l'espaceur entre cette fonction polymérisable et la tête polaire est plus long (espaceur undecyle). La fonction acrylique est donc plus disponible conduisant à une densité électronique plus élevée de la double liaison et à une valeur de *e* plus faible pour le F.6-6-11 par rapport au F.6-6-2.

Q étant le paramètre clé en polymérisation radicalaire, il doit être pris en compte plus que la valeur de *e* car il est directement lié à la stabilité radicalaire. Selon Alfrey et Price, deux monomères copolymérisent d'autant mieux que leurs valeurs de *Q* sont simultanément élevées ou faibles. Sur la base de nos résultats expérimentaux et les valeurs de *Q* obtenues, nous pouvons établir l'échelle de réactivité suivante de nos surfmers envers le styrène :

F.6-6-11> F.6-6-2 ≥ H.8-11

Il semble que pour une même longueur d'espaceur entre la fonction polymérisable et la tête d'ammonium (groupe undécyle), le monomère fluoré est plus réactif que son homologue hydrocarboné et que d'autre part, plus proche est la chaîne fluorée de la fonction acrylique, moins le monomère est réactif en polymérisation avec le styrène.

Il est intéressant de noter que nous obtenons la même réactivité des surfmers que celle établie sur la base des rapports $1/r_S$ mentionnés précédemment.

La comparaison entre le surfmer F-6-6-2 et le bromure de (2-methacryloyloxyethyl)diméthyl(dodecyl)ammonium $C_{12}H_{25}$-$N^+(CH_3)_2$-CH_2CH_2-O-CO-$CH(CH_3)$=CH_2,Br^- rapportée dans la littérature [247] (A notre connaissance, les valeurs de *Q* et *e* de l'acrylate de 2-dodecyldimethylaminoethyle ne sont pas décrites) ne nous a pas permis de déduire une tendance (effet du fluor) car il est bien connu que les valeurs de *Q* des monomères méthacryliques sont supérieures à celles des dérivés acryliques[248] (voir tableau 5).

[194] C. Benbayer, S. Saïdi-Besbes, E. Taffin de Givenchy, S. Amiogani, F. Guittard, A. Derdour. *Journal of Colloid Interface Science* 408 **2013** 125-131
[247] K. Nagai, I. Fujii, N. Kuramoto. *Polymer* 33 **1992** 3060-3065.
[248] B. Guyot, B. Boutevin. *Journal of European Polymer* 32 **1996** 751-756.

Partie C.

Synthèse des nanocomposites polystyrène-argile

Chapitre III

Nanocomposites : polystyrène-argile

Partie C : *Synthèse des nanocomposites polystyrène-argile*

Introduction

Dans la partie C de ce chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la synthèse des nanocomposites polystyrène-argile en utilisant les organoargiles obtenues à partir de la montmorillonite modifiée par les surfmers fluorés et hydrocarbonés décrits dans la partie A de ce 3ème chapitre. Nous allons aussi nous intéresser à étudier les propriétés des nanocomposites obtenus sur le plan thermique et structural en utilisant l'analyse thermogravimétrique et la diffraction des rayons X à petits angles respectivement.

III.C.1. Préparation des nanocomposites polystyrène-argile :

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, le mode de préparation des nanocomposites est un paramètre très important qui a un impact direct sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des matériaux obtenus.

Nous avons opté pour la polymérisation *in situ* largement utilisée pour la préparation de nanocomposites à base de polymère et qui à tendance à favoriser la formation de structures exfoliées. En effet, ce mode basé sur la dispersion du monomère dans l'argile puis sa polymérisation permet une meilleure dispersion de l'argile dans le polymère obtenu.

La polymérisation sera conduite en mode radicalaire en masse ou en solution dans un solvant approprié.

III.C.1.1. Polymérisation en masse :

Le procédé de polymérisation en masse, utilisé pour la préparation des nanocomposites polystyrène-argile modifiée, est basé sur des travaux antérieurs décrits dans la littérature.[132,12] Différents nanocomposites polystyrène-argile ont été préparés en utilisant diverses quantités d'argiles modifiées par les surfmers fluorés ou hydrocarbonés correspondant à 1, 5, 10 et 15% en poids par rapport à la quantité initiale de styrène. Nous avons aussi préparé dans les mêmes conditions du polystyrène dépourvu d'argile comme standard.

Dans un protocole type, une quantité donnée de styrène est introduite dans un tube de Schlenk, on ajoute alors (1, 5, 10 et 15%) en masse d'argile modifiée et 1% d'AIBN. Le mélange est agité par ultrasons pendant 4h afin d'assurer une bonne dispersion de l'argile dans le styrène. La polymérisation est ensuite conduite à 60°C pendant 24h puis à 80°C

[132] X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807–813.
[12] X. Fu, S. Qutubuddin. *Materiel Letters* 42 **2000** 12–15.

pendant 24h et cela afin d'avoir un nanocomposite uniforme. En effet, un chauffage à 80°C pendant 48h donne un nanocomposite à aspect plus compact difficile à purifier. La purification des nanocomposites obtenus se fait par plusieurs cycles de solubilisation dans le chloroforme puis précipitation dans le méthanol. Les composites sont par la suite séchés sous vide.

III.C.1.2. Polymérisation en solution :

Le procédé est le même que celui décrit précédemment, sauf que le mélange réactionnel de départ est dispersé dans une solution d'acétonitrile puis mis aux ultrasons pendant 4h.

Les nanocomposites ainsi obtenus ont été caractérisés par FT-IR, DRX, ATG, GPC et MEB/TEM.

III.C.2. Caractérisation des nanocomposites polystyrène-MMT

III.C.2.1. Analyse FT-IR

Comme dans le cas des dispersions, cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les nanocomposites et confirmer ainsi la présence de l'argile modifiée dans les composites finaux.

Nous présentons à titre d'exemple dans la figure 67 les spectres IR de :

- La dispersion argile-F.6-6-2 : F.6-6-2 MMT
- Polystyrène : PS
- Nanocomposite polystyrène- F.6-6-2 5% SS (nommé : PSF.6-6-2 5% SS) : composite obtenu par polymérisation en masse (sans solvant) de styrène avec 5% d'argile modifiée par le surfmer F.6-6-2.
- Nanocomposite polystyrène- F.6-6-2 5% AS (nommé : PSF.6-6-2 5% AS) : composite obtenu par polymérisation en solution (avec solvant) de styrène avec 5% d'argile modifiée par le surfmer F.6-6-2

Les spectres IR des nanocomposites obtenus par polymérisation en masse ou en solution sont quasiment identiques et contiennent à la fois les bandes d'absorption caractéristiques du polystyrène et de l'argile modifiée par le surfmer F.6-6-2. Les différentes bandes caractéristiques et leurs attributions sont regroupées dans le tableau 36 :

Tableau 36. Bandes IR caractéristiques du PS et du nanocomposites PSF.6-6-2 à 5% en masse

Groupes fonctionnels	Fréquence (cm^{-1})		
	PS	PSF.6-6-2 5%SS	PSF.6-6-2 5%AS
Al-O		614	631
Si-O		459, 526, 1031	462, 522, 1033
$-CH_2$	1441, 1489	1461-1491	1450, 1481
C=C	1762-1936	1725-1966	1731-1947
C-O		1117, 1200	1217, 1247
C=O		1638, 1733	1653, 1718
C-F		539, 568	694, 740
C-H	2846, 2930	2940, 3044	2851, 2923
O-H		1668, 3453, 3655	1665, 3476, 3618
Ar-H	3022, 3061, 3084	3017, 3032, 3063	1665, 3446, 3634

Nous retrouvons les mêmes données pour les autres nanocomposites préparés confirmant ainsi l'incorporation de l'argile dans les matrices de polystyrène.

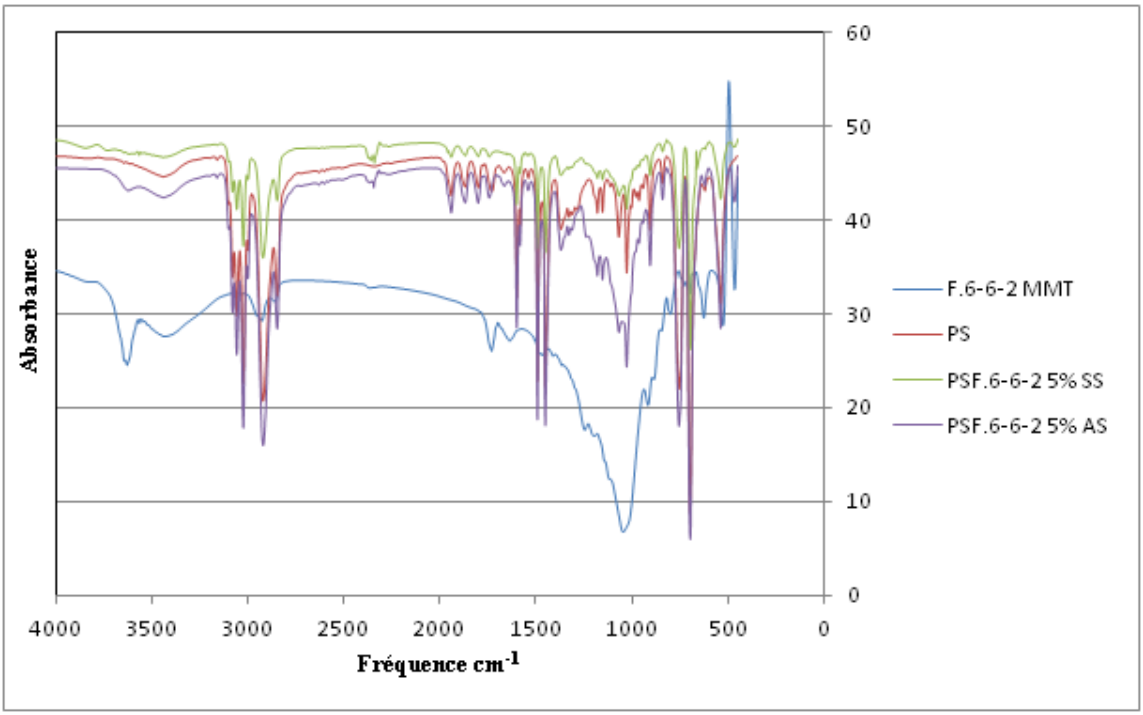


Figure 67. Spectres IR des nanocomposites PSF.6-6-2 5% avec et sans solvant

III.C.2.2. Analyse thermogravimétrique TGA

La stabilité thermique des nanocomposites a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les données, regroupées dans le tableau 37, montrent clairement l'amélioration de la stabilité thermique du polystyrène lors de l'addition de 5% en poids d'organoargiles. Les températures correspondantes à une perte de 20% de la masse initiale des composites analysés T_{20} augmentent de 10 à 67°C par rapport au polystyrène brut. De même pour les $T_{50,}$ températures

de dégradation de 50% de la masse initiale, qui sont améliorées de 12 à 65°C. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, l'amélioration du comportement thermique des nancomposites polymère–argile par rapport aux polymères bruts s'explique d'une part, par la formation de charbon (à partir de l'argile) qui agit comme barrière entre le transport de masse et comme isolant entre le polymère et la zone superficielle où la décomposition du polymère a lieu et d'autre part, par la restriction de la décomposition thermique des portions de polymères localisées dans les galeries de l'argile.

Les surfmers fluorés permettent d'accéder aux nanocomposites les plus stables par rapport à leur homologue hydrocarboné (H.8-11) qui est lui-même plus stable que le tensioactif fluoré non polymérisable (F.6-6-N-12). Il apparait ainsi que l'introduction d'une chaîne fluorée et d'une fonction polymérisable favorise positivement la stabilité thermique des nanocomposites.

Tableau 37. Stabilité thermique des nanocomposites polystyrène argile

Nanocomposites		T à 20% de dégradation °C	T à 50% de dégradation °C	% de carbonisation à 700°C expérimantal	% de carbonisation à 700°C Théorique*
PS		347	380	1,29	
PSF.4-6-2	5% SS	386	425	7,78	4,51
PSF.6-4-2	5% SS	391	430	8,98	4,60
PSF.6-6-2	5% SS	393	431,5	9,74	4,71
	5% AS	379	422,3	7,53	
PSF.6-11-2	5% SS	402	432	5,22	3,90
PSF.6-6-11	5% SS	414	445	7,01	3,94
PSF.8-6-2	5% SS	394	432,5	8,98	4,46
PSH.8-11	5% SS	366	400	9,19	2,83
	5% AS	364	398,5	6,33	
PSF.6-6-N-12	5% SS	357	392	4,46	4,18

**Le % de carbonisation théorique est calculé comme suit : [(100 – teneur organique de l'organoargile calculée par ATG (%)) * 5]/100 +1.29.*

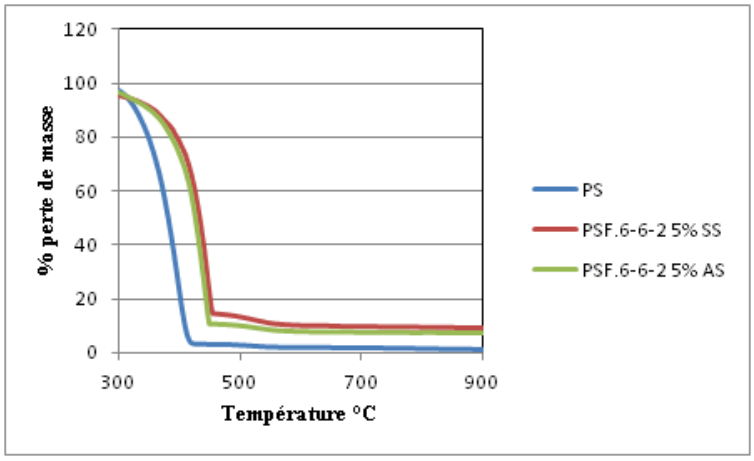
Remarque :

- *1.29 correspond au résidu charboneux du PS à 700%.*
- *La teneur organique de l'organoargile est calculée par soustraction de la perte en masse due à l'eau physisorbée à 170°C de la perte totale en masse à 700°C*

Dans l'avant dernière colonne du tableau 37 sont regroupés les pourcentages de carbonisation des argiles calculés à partir des masses résiduelles des nanocomposites à 700°C. Si l'on compare ces valeurs avec les taux de carbonisation calculés sur la base des teneurs en matière organique des argiles modifiées mesurées précédemment par ATG + masse résiduelle du polystyrène brut, il apparait que les nanocomposites présentent des taux de carbonisation plus importants. Ceci est une indication que ces nanocomposites devraient avoir des propriétés retardatrices de flamme suite à l'accumulation de produits de carbonisation qui améliorent l'effet de retardement en raison de leur isolation thermique et leur faible perméabilité. L'augmentation des taux de carbonisation a été attribuée à l'effet barrière qui suppose la formation de charbon de silicate qui s'accumule à la surface du polymère fondu agi comme une barrière au transfert de masse et de chaleur.[249-252]

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du mode de polymérisation (en masse ou en solution) sur la stabilité thermique des nanocomposites. Pour cela, nous avons comparé le comportement thermique du nanocomposite PSF.6-6-2 à 5% préparé par polymérisation radicalaire en masse ou en présence de solvant, Les courbes ATG schématisées dans la figure 68 montrent peu d'effet du mode de polymérisation sur la stabilité thermique des nanocomposites. En effet, les T_{20} et T_{50} sont quasiment identiques dans les deux cas (390°C et 432°C respectivement).

Le même comportement est noté pour le surfmer hydrocarboné H.8-11 : aucun effet du mode de polymérisation.



[249] J. W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips. *Chemistry of Materials* 12 (7) **2000** 1866–1873.
[250] S. Wang, Y. Hu, L. Song, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan. *Polymer Degradation Stabality* 77 (3) **2002** 423–426.
[251] J.W. Gilman. *Applied Clay Science* 15 **1999** 31–49.
[252] S. Bourbigot, D.L. VanderHart, J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, A.B. Morgan, C.A. Wilkie. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41 (24) **2003** 3188–3213.

Figure 68. Comparaison entre le nanocomposite PSF.6-6-2 préparé avec et sans solvant

Un autre paramètre important à prendre en considération est l'effet de la quantité du tensioactif fluoré sur le profil de dégradation des nanocomposites. Pour cela, les stabilités thermiques des nanocomposites PSF.6-6-2 obtenus par incorporation de 1, 5, 10 ou 15% en poids d'organoargile à base de tensioactif F.6-6-2 par rapport au styrène, ont été déterminés. Notons que ces nanocomposites sont préparés par polymérisation en masse.

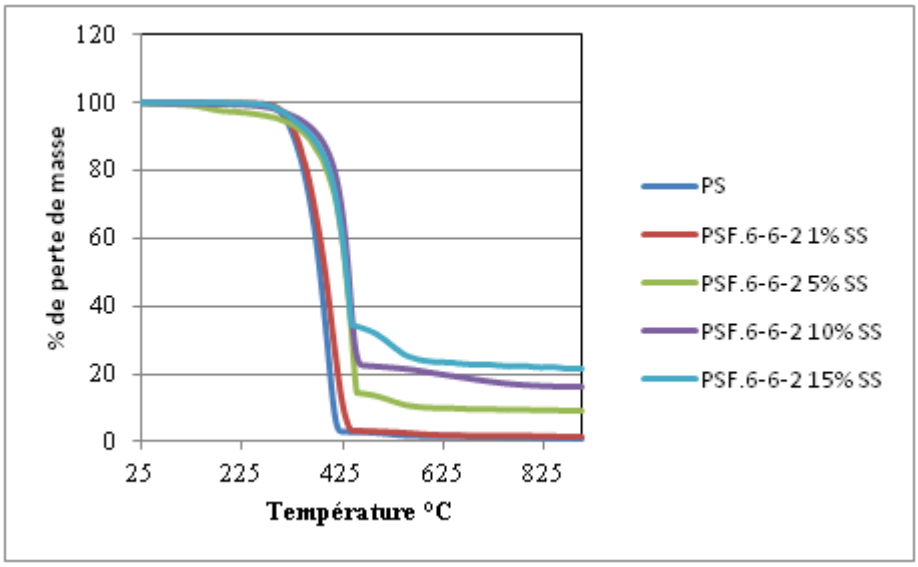
Les données obtenues sont regroupées dans le tableau 38 et les schémas 69 a et b.

L'ajout de seulement 1% d'argile modifiée permet d'améliorer les températures de dégradation T_{20} et T_{50} de 6°C et 10°C respectivement par rapport au polystyrène. Au-delà d'une concentration de 10%, on note peu de différence entre les profils de dégradation suggérant un effet de seuil.

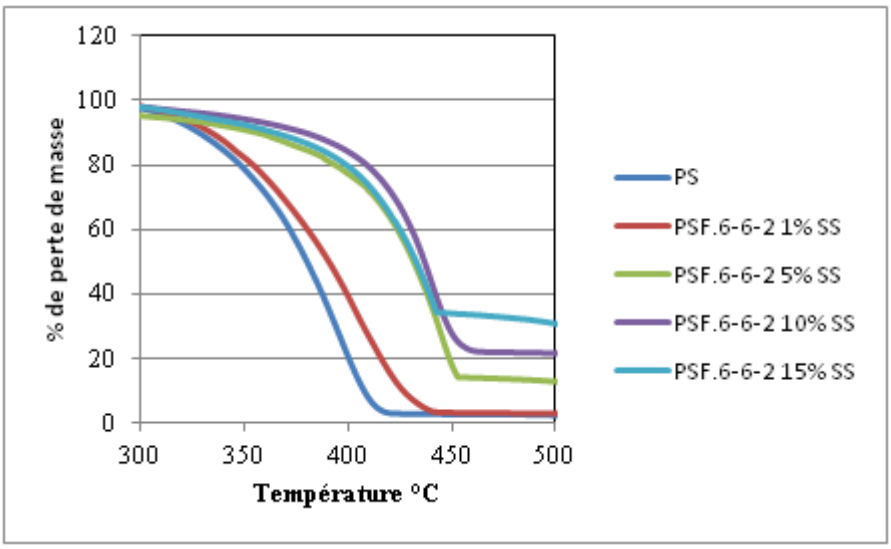
Le nanocomposite PSF.6-6-2 à 10% permet d'augmenter les T_{20} et T_{50} de 61°C et 57°C respectivement par rapport au polystyrène préparé dans les mêmes conditions.

Tableau 38. Effet de la quantité du tensioactif fluoré sur le profil de dégradation du nanocomposite PSF.6-6-2.

PSF.6-6-2	T à 20% de dégradation °C	T à 50% de dégradation °C	% de carbonisation à 700°C exp	% de carbonisation à 700°C thé
Polystyrène	347	380	1,29	
1% SS	353	390	1,61	1,97
5% SS	393	431.5	9,74	4,71
10% SS	408	436,5	17,99	8,13
15% SS	398	432	22,81	11,55



(a)



(b)

Figure 69. Courbe d'ATG des nanocomposites PSF.6-6-2 contenant différentes quantités d'organoargile F.6-6-2 MMT (a) de 25 à 880°C, (b) agrandissement de 300 à 500°C.

Le dernier paramètre étudié est l'effet de la structure du tensioactif qui se manifeste par la longueur de la chaîne fluorée des deux espaceurs hydrocarbonés l et m (figures 70 et 71).

L'effet de la longueur de la chaîne fluorée est minime sur la dégradation thermique des composites. La chaîne en C_4F_9 présente des T_{20} et T_{50} légèrement plus basses que les chaînes en C_6F_{13} et C_8F_{17} qui ont un comportement identique.

L'allongement de longueur de l'espaceur (l) de 4 à 11 groupements méthylènes entre la chaîne fluorée et la tête ammonium permet d'augmenter la T_{20} de plus de 10°C mais n'a aucun effet sur la T_{50}. Le second espaceur (m) entre la tête polaire et la fonction acrylique a un effet plus drastique sur la dégradation thermique des nanocomposites. Des augmentations

de 21°C et 13,5°C sont notées pour le T_{20} et T_{50} respectivement pour le nanocomposite obtenu à partir du surfmer F.6-6-11 en comparaison avec celui obtenu avec le surfmer F.6-6-2.

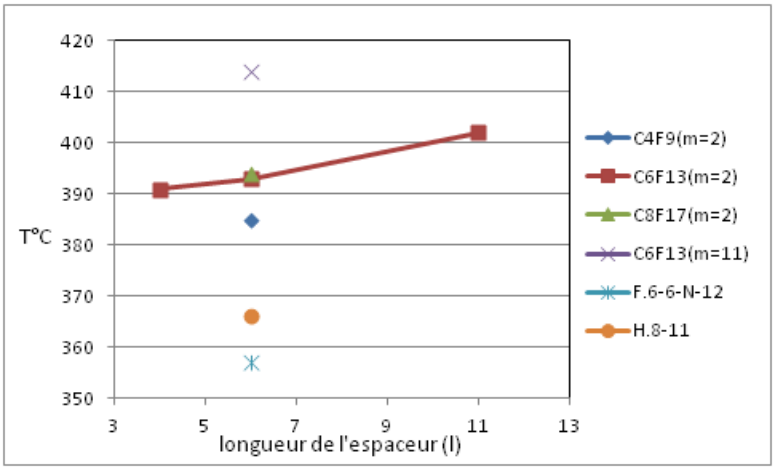


Figure 70. Effet de la structure du tensioactif sur les T20

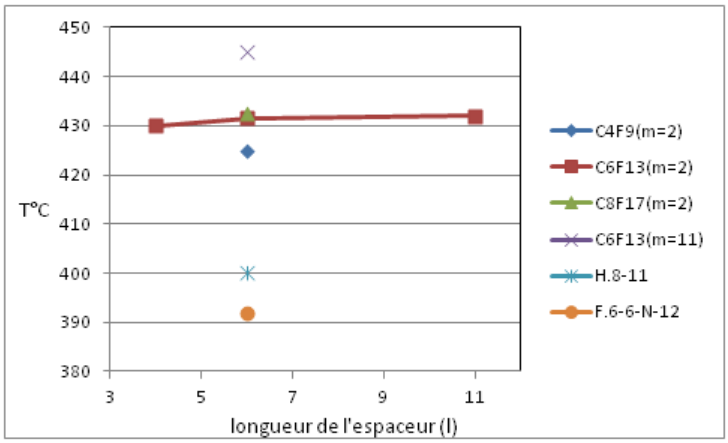


Figure 71. Effet de la structure du tensioactif sur les T50

III.C.2.3. Analyse par diffraction de rayons X *:*

L'ensemble des nanocomposites préparés ont été analysés par SAXS. Les données obtenues, regroupées dans le tableau 39, nous ont permis d'établir l'effet des paramètres structuraux et expérimentaux sur la morphologie des matériaux obtenus. Dans ce qui suit, nous les discuterons.

Tableau 39. Tableau regroupant la morphologie des nanocomposites

nanocomposites		Morphologie du nanocomposite	d_{001} A°
MMT-Na$^+$			12,27
PSF.4-6-2	5% SS	Intercalé	14,4
PSF.6-4-2	5% SS	Intercalé	20,6
PSF.6-6-2	1% SS	Exfolié	-

	5% SS	Partiellement exfolié	
	5% AS	Intercalé	25,4
	10% SS	Exfolié	-
	10% AS	Intercalé	15,1
	15% SS	Intercalé	15,0
PSF.6-11-2	5% SS	Partiellement exfolié	15,76
PSF.6-6-11	5% SS	Exfolié	-
PSF.8-6-2	5% SS	Partiellement exfolié	-
PSH.8-11	5% SS	Exfolié	-
	10% SS	Exfolié	-
PSF.6-6-N-12	5% SS	Intercalé	15,1
PSH.8-N-12	5% SS	Intercalé	18,5

a. Effet du mode de polymérisation :

La comparaison des DRX des nanocomposites PSF.6-6-2 à 10% préparés par polymérisation en masse (SS) ou en solution (AS) a montré que ce second mode de synthèse semble favoriser la morphologie intercalée (présence de pic à 2θ = 5,88°) à l'inverse du premier mode de polymérisation qui pourait conduire à une structure exfoliée (figure 72). Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui sont décrits dans la littérature.[2]

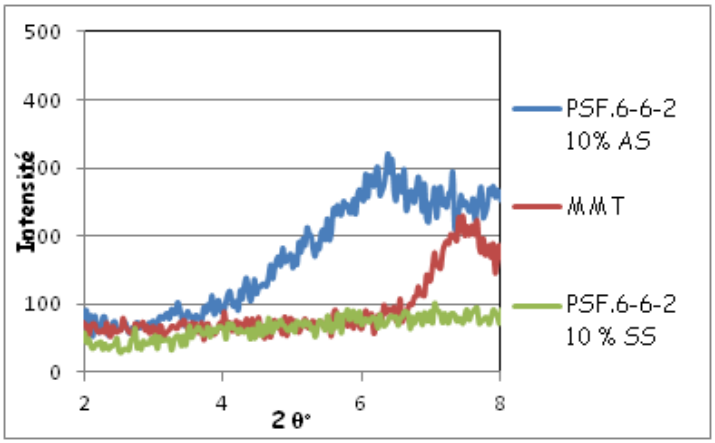


Figure 72. Diffractogramme de DRX des nanocomposites PSF.6-6-2 à 10% (AS et SS)

b. Effet de la partie polymérisable et du fluor :

Nous avons regroupé dans la figure 73, les diffractogrammes des nanocomposites à base de surfmers et des tensioactifs hydrocarbonés ou fluorés (5% en poids). L'effet de la partie

[2] A. Samakande, P.C. Hartmann, V. Cloete, R.D. Sanderson. *Polymer* 48 **2007** 1490-1499

polymérisable est visible pour les structures hydrocarbonées. Le surfmers H.8-11 permet la délamination complète des couches d'argiles alors que son homologue non polymérisable (H.8-N-12) donne une structure intercalée qui se manifeste par la présence de trois pics qui correspondent à d_{001}, d_{002} et d_{003} avec des valeurs de 2θ de (3,63°, 6,2° et 8,05°) respectivement, ce qui correspondent à un assemblage de tactoïdes de l'argile.

L'effet de la partie polymérisable est moins visible pour les tensioactifs fluorés de structures proches (F.6-6-11 et F.6-6-N-12) qui permettent quant à eux d'accéder à des nanocomposites à morphologie complètement exfoliée pour le surfmer et partiellement exfoliée pour le tensioactif. En effet, nous avons noté la présence d'un large pic peu intense dans le spectre du nanocomposite à base de F.6-6-N-12 qui est superposable avec l'un des pics observés pour la dispersion argile-F.6-6-N-12 (cf figure 74) ce qui indique qu'une faible quantité d'organoargile n'a pas subi de changement d'ordre.

Ces résultats indiquent l'effet favorable du fluor pour l'obtention de structures exfoliées par rapport à leurs homologues hydrocarbonnées probablement grâce à son effet dispersif connu.

Un classement des structures par rapport à leur effet favorisant les morphologies exfoliées peuvent ainsi être établi :

Tensioactif hydrocarboné < surfmer hydrocarboné < tensioactif fluoré < surfmer fluoré

Intercalation → ***Exfoliation***

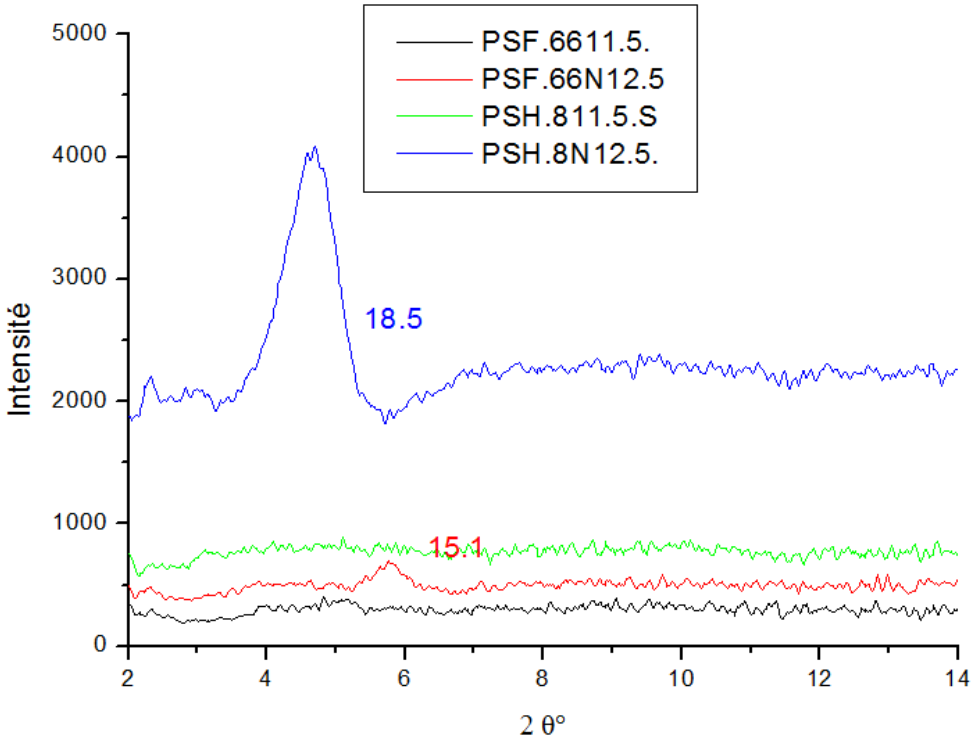


Figure 73. Diffractogramme de SAXS des nanocomposites PSF.6-6-11, PSH.8-11, PSF.6-6-N-12 et PSH.8-N-12 à 5% SS

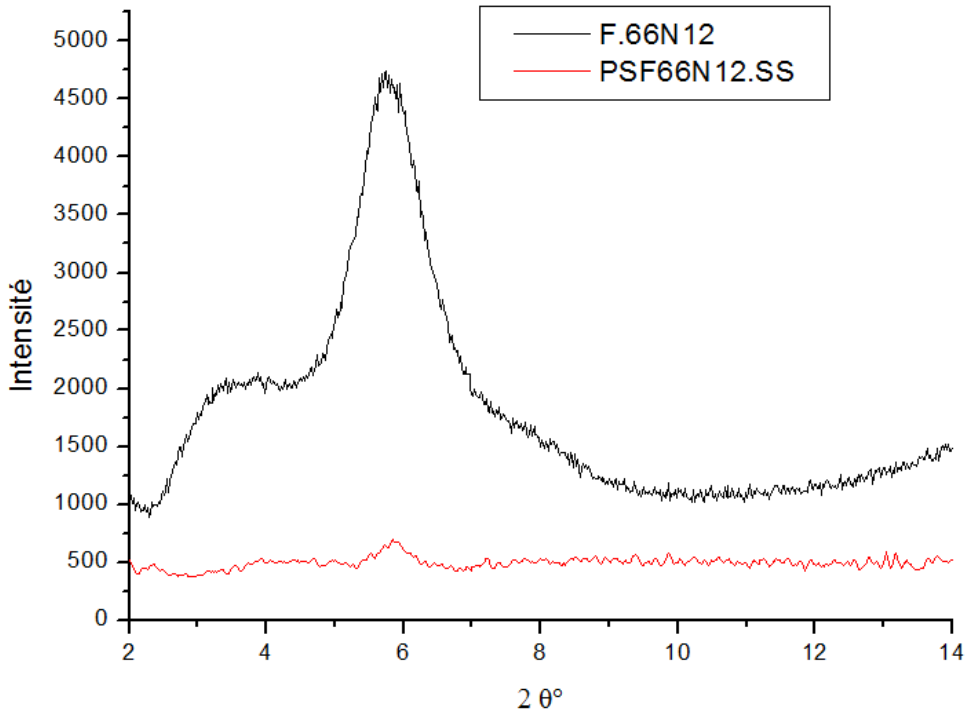


Figure 74. Diffractogramme de SAXS du nanocomposite PSF.6-6-N-12 à 5% SS avec sa dispersion

c. Effet de la quantité d'argile modifiée incorporée dans les nanocomposites de polystyrène :

La figure 75 regroupe les spectres SAXS des nanocomposites PSF.6-6-2 obtenus par addition de différents pourcentages massiques d'argile modifiée au styrène. Alors que les nanocomposites à 1 et 10% donnent des morphologies exfoliées, le nanocomposite à 15% a tendance à avoir une morphologie intercalée avec un léger déplacement de la distance basale de 2θ = 5,8° plus faible par rapport à l'organoargile utilisée (2θ = 5,24°). Ce résultat indique que l'argile a gardé son état ordonné (intercalé) avec une petite quantité de polystyrène entre les couches de l'argile. Cet effet a déjà été noté lors de l'intercalation de tensioactifs polymérisables dans l'argile et a été expliqué par un effet « d'épinglement » des couches d'argile suite à la réaction de chaînes de polystyrène en croissance avec plusieurs molécules de tensioactifs polymérisables présents à la surface de l'argile ce qui induit un rétrécissement de la structure lamellaire et donc une légère diminution de l'espace basal tout en maintenant la structure ordonnée de l'argile. [253-255]

Le composite à 5% a un comportement intermédiaire, en effet, son diffractomètre DRX présente un pic large vers 2θ = 3,5° qui peut s'interpréter soit par une exfoliation partielle ou par un désordre dans les tactoïdes de l'argile.[99]

Notons que pour les nanocomposites à 5, 10 et 15 %, on observe un petit pic à 2θ = 2,1° qui correspond à la présence de petits tactoïdes occasionnels. Ce comportement est souvent observé lors de l'utilisation de surfmers à longues chaines comme modificateurs des argiles.[132,256]

[253] J. Zhang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 641–648.
[254] J. Zhang, A.C. Wilkie, C. A. Wilkie. *Polymer* 47 **2006** 5736–5743.
[255] J .Zhang, D.D. Jiang, D. Wang, C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 2665–2674.
[99] A.B. Morgan, J.W. Gilman. *Journal of Applied Polymer Science* 87 **2003** 1329-1338.
[132] X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807–813.
[256] A. Akelah, A. Rehab, T. Agag, M. Betiha. *Journal of Applied Polymer Science* 103 **2007** 3739–3750.

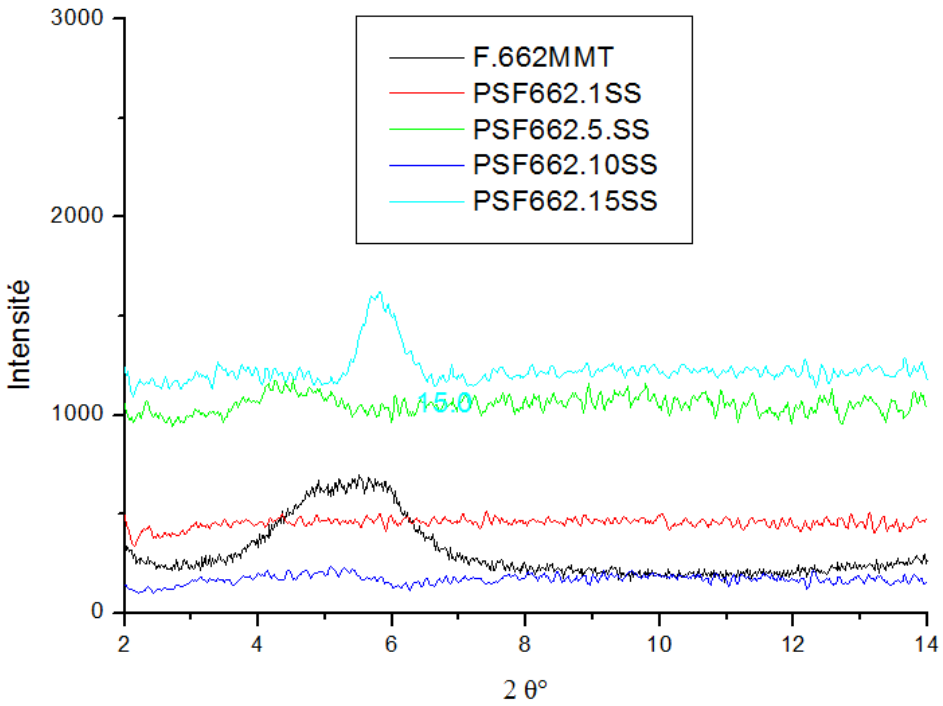


Figure 75. Spectres de DRX des nanocomposites F.6-6-2 à (1, 5, 10 et 15%) SS

d. Effet de la longueur de la chaîne fluorée

La figure 76 représente les spectres de DRX des nanocomposites à 5% à base des surfmers F.4-6-2, F.6-6-2 et F.8-6-2. Alors que le surfmer en chaîne C_4F_9 donne une morphologie intercalée, les deux autres longueurs de chaînes fluorées permettent d'accéder à des nanocomposites exfoliés.

La structure du surfmer F.4-6-2 peut expliquer la stabilité thermique moins importante du nanocomposite correspondant. En effet, il est connu que les nanocomposites intercalés sont moins stables thermiquement par rapport aux nanocomposites exfoliés.[9]

[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

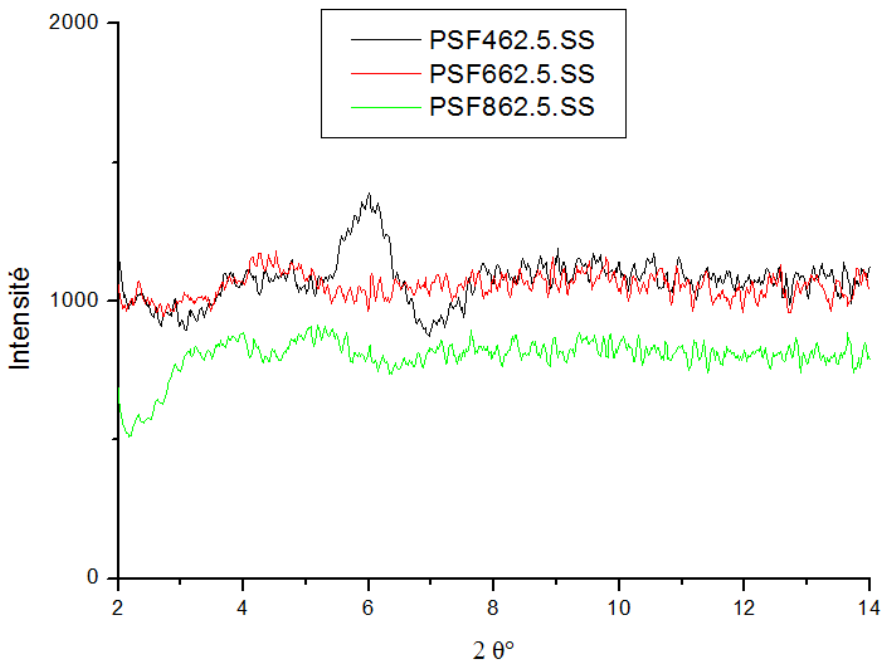


Figure 76. Diffractomètre de DRX des nanocomposites F.4-6-2, F.6-6-2 et F.8-6-2 à 5% SS

e. Effet de l'espaceur hydrocarboné l

Les nancomposites à base des surfmers F.6-4-2, F.6-6-2 et F.6-11-2 montrent que l'espaceur entre la fonction polymérisable et la tête ammonium à courte chaîne (l=4) donne une structure intercalée visible à 2θ = 4,3° alors que les surfmers à chaine plus longue (l=6 et 11) favorisent les structures partiellement exfoliées (figure 77). Nous observons pour le F.6-11-2 un pic à 2 θ= 2,68 ° qui correspond probablement à un assemblage de tactoïdes de l'argile.

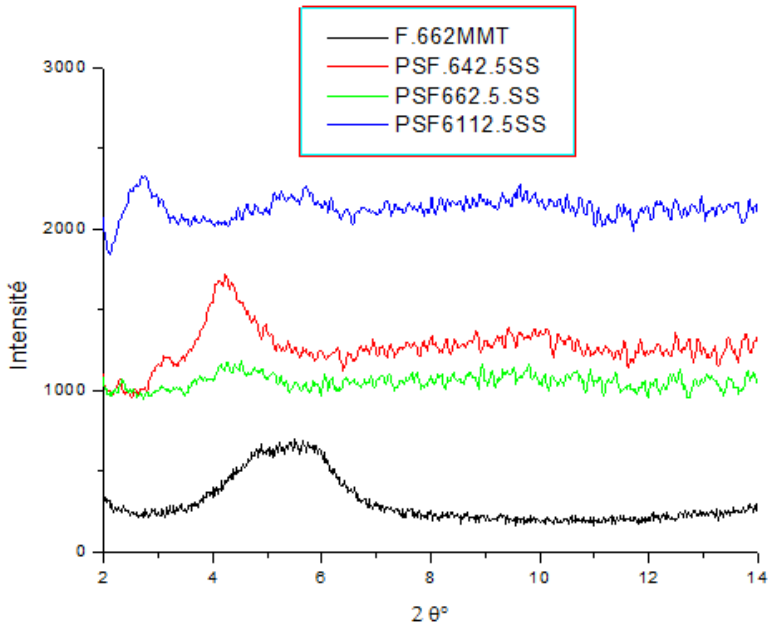


Figure 77. Diffractogramme de SAXS des nanocomposites F.6-l-2 à 5% (l : 4,6,11)

f. Effet de l'espaceur hydrocarboné m :

L'augmentation de la longueur de l'espaceur m permet d'accéder à des nanocomposites exfoliés (l'espaceur plus court donne une structure partiellement exfoliée).

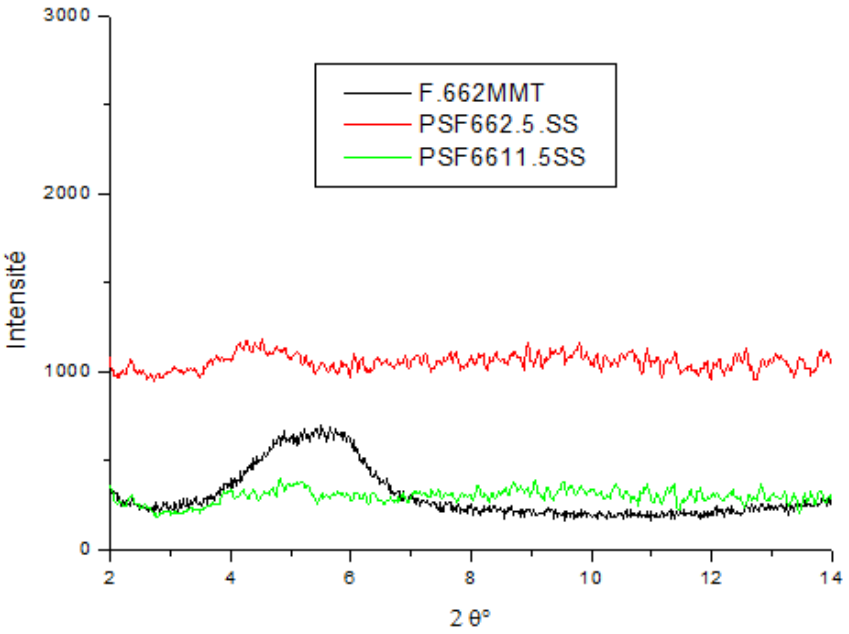


Figure 78. Diffractogramme de SAXS des nanocomposites F.6-6-2 et F.6-6-11 à 5% SS

III.C.2.4. Analyse des nanocomposites par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET) :

Les analyses de diffraction des rayons X, nous ont permis d'identifier le mode de dispersion des organoargiles dans la matrice de polystyrène (exfolié ou intercalé). Afin de confirmer ces données, nous avons utilisé les techniques de microscopies électroniques MEB et MET.

La figure 79 regroupe quelques images MEB obtenues pour les nanocomposites PSF.6-6-2 (1, 5% et 15%) et PSF.6-4-2 5%

La comparaison des images (a-c) montre que plus la quantité d'organoargile dispersée dans la matrice de PS augmente plus l'aspect du nanocomposite devient irrégulier et poreux.

Les micrographies du nanocomposite PSF.6-4-2 5% montrent la présence de lignes de propagation des fissures tortueuses conduisant à un aspect poreux.

Il a été décrit dans la littérature, que lorsque les polymères silicates sont bien dispersés, de nombreuses fissures non linéaires sont formées et ont tendance à se développer jusqu'à ce qu'elles interfèrent entre elles.[257] Les contraintes aux extrémités des lignes de fractures interagissent entres elles et entravent la croissance de ces contraintes. Etant donné que la résistance du matériau polymère est étroitement liée à la formation de fissures au niveau moléculaire, plus le nombre de ces fissures tortueuses est important pendant le processus de rupture et plus il faudra absorber d'énergie pour briser le matériau.

[257] U. Yilmazer, G. Ozden. *Polymer Composites* 27 **2006** 249-255

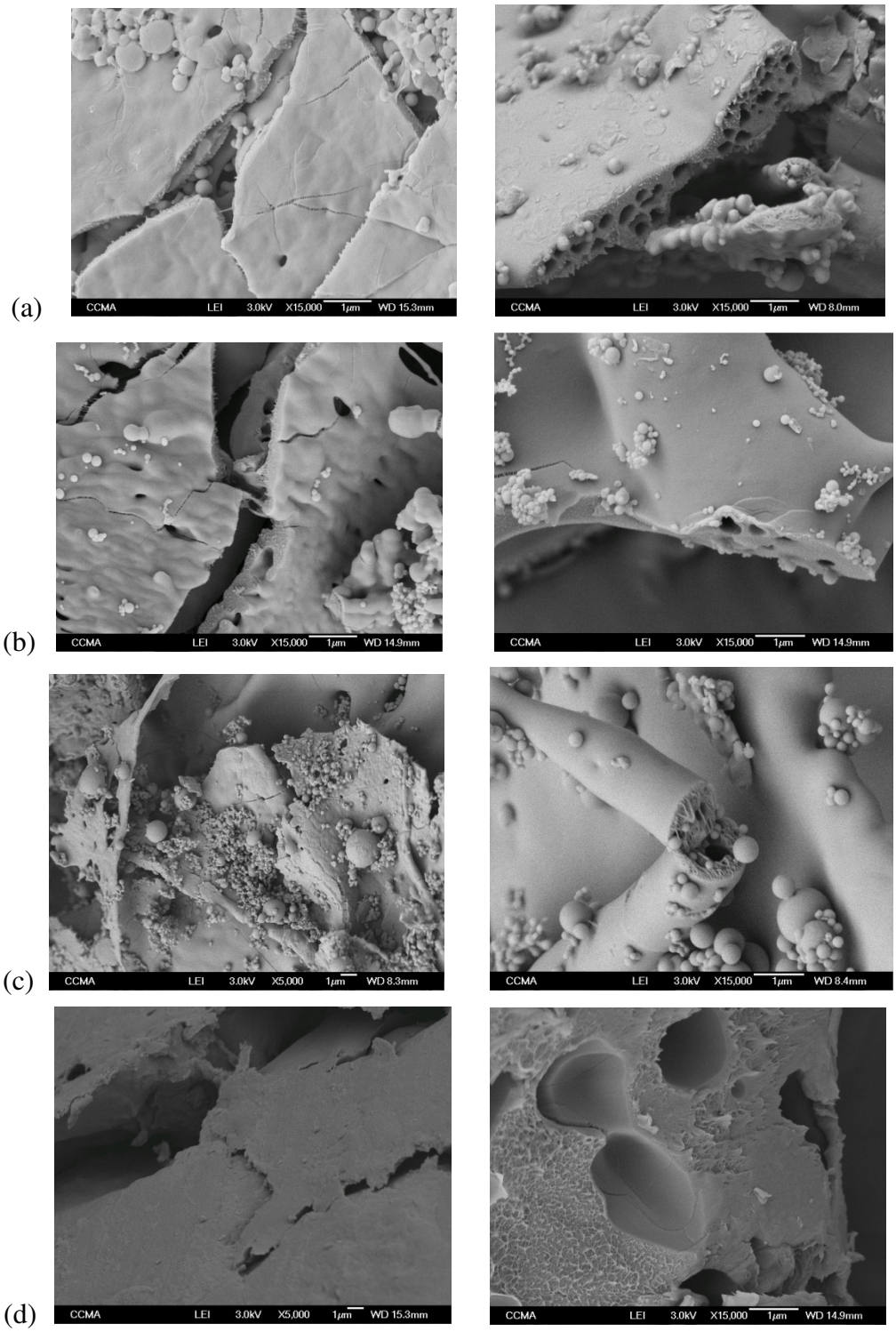


Figure 79. Image MEB des nanocomposites a) PSF.6-6-2 à 1% et b) PSF.6-6-2 à 5% c) PSF.6-6-2 à 15% d) PSF.6-4-2 à 5% (polymérisation en masse)

La microscopie électronique à transmission est la technique qualitative la plus utilisée pour la caractérisation des dispersions de nanocomposites polymère-argile.[99]

Nous avons analysé quelques nanocomposites (PSF.6-6-2 1%, PSF.6-6-2 5% et le PSF.6-6-2 15% et PSF.6-4-2 5%).

La figure (80a) du nanocomposite PSF.6-6-2 à 1% montre un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les lignes sombres correspondent aux monocouches de silicates, les plaquettes d'argiles sont séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée. Les nanoplaquettes de silicate sont orientées plus ou moins parallèlement entre elles mais sont assez séparées entre elles pour ne pas interagir.

L'image de MET du nanocomposite PSF.6-6-2 5% (80b) montre une morphologie partiellement exfoliée (un mélange d'intercalée/exfoliée), ce qui correspond aux résultats trouvés par DRX avec une présence de petits tactoïdes. En effet, en plus des nanoplaquettes exfoliées, nous notons la présence de quelques agrégats.
Les micrographies des nanocomposites PSF.6-6-2 15% et PSF.6-4-2 5% sont en faveur d'une morphologie intercalée où l'ordre des particules d'argile est maintenu.

[99] A. B. Morgan, J. W. Gilman. *Journal of Application Polymer Sciences.* 87 **2003** 1329-1338.

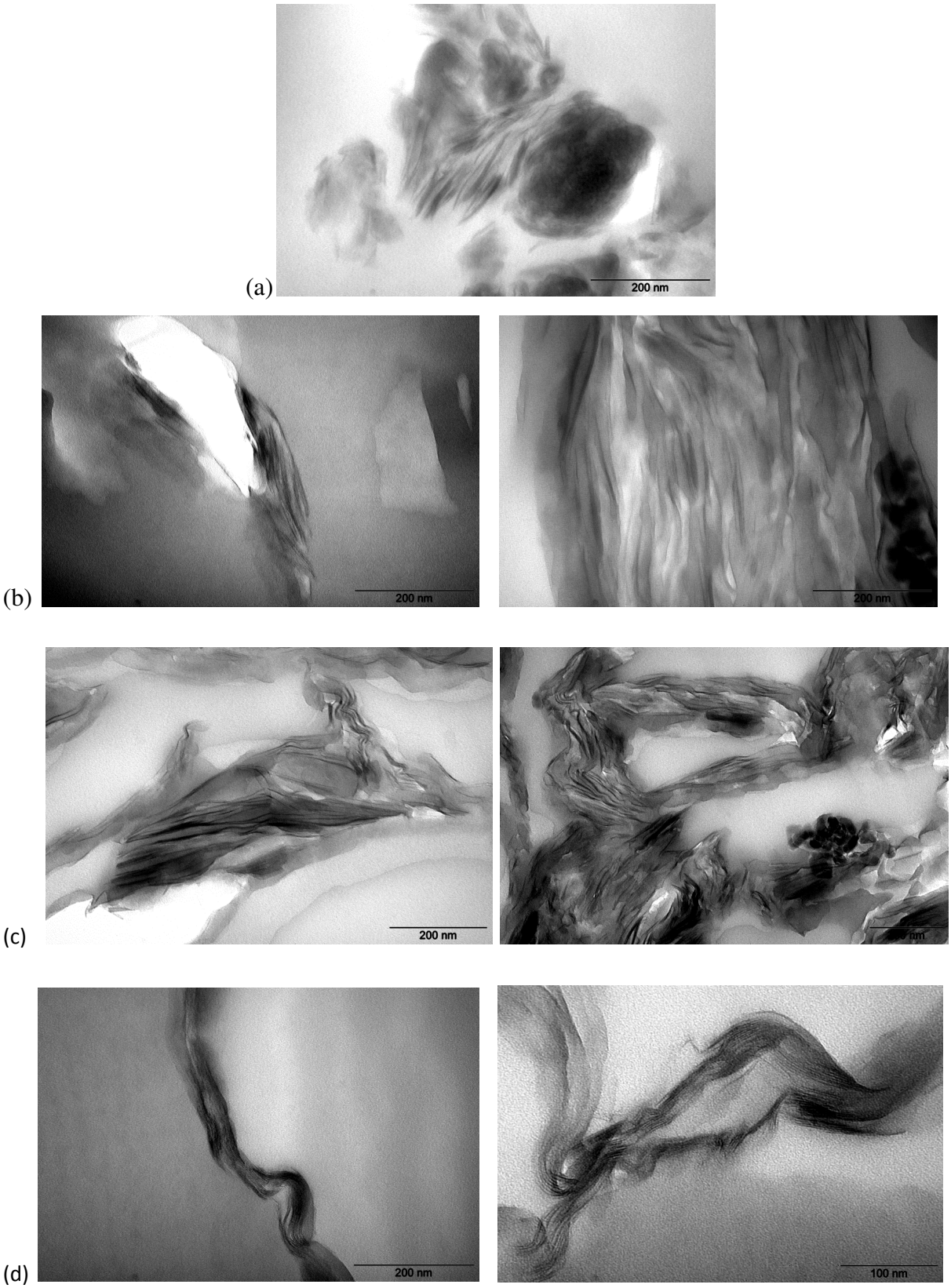


Figure 80. Images MET des nanocomposites (a) PSF.6-6-2 1%, (b) PSF.6-6-2 5%, (c) PSF.6-6-2 15% (d) PSF.6-4-2 5%

III.C.2.5. Analyse des nanocomposites par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Nous nous sommes intéressés à étudier la masse des polystyrènes issus des nanocomposites suivants :

- PSF.6-6-2 1%
- PSF.6-6-2 5%
- PSF.6-6-2 10%
- PSF.6-6-2 15%

Pour cela nous avons solubilisé les nanocomposites dans le THF. Les solutions obtenues sont filtrées sur un filtre PTFE 0,45µ puis évaporées.

Les analyses RMN du proton des polymères, issus de ce traitement, sont en accord avec le spectre du polystyrène (figure 81)

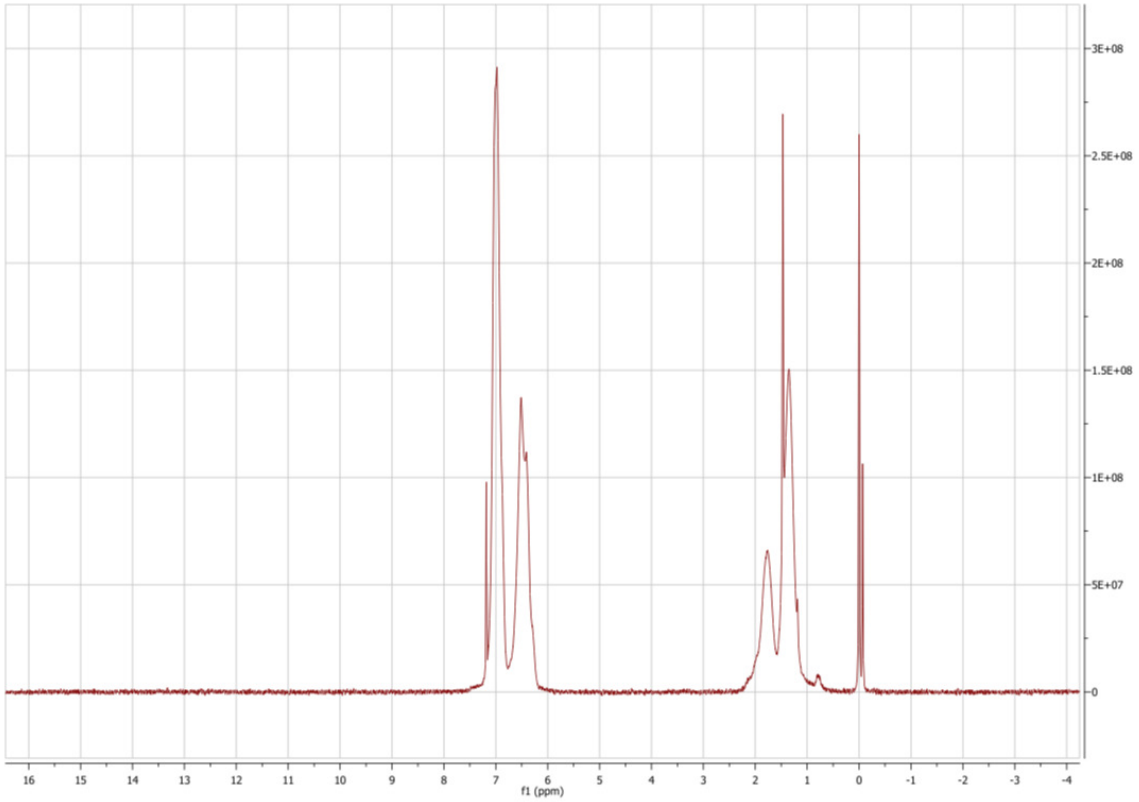


Figure 81. Spectre RMN-^{1}H du polystyrène issu des nanocomposites

Du polystyrène préparé dans les mêmes conditions expérimentales de polymérisation (en masse sans argile) a été aussi analysé afin de mettre en exergue l'effet de l'incorporation d'organoargile sur la masse du polymère.

L'échantillon PSF.6-6-2 5% SS (LiBr) correspond au polymère présent à l'intérieur des galeries de l'argile. Nous l'avons récupéré par un processus d'échange cationique inverse i.e. l'argile récupérée, après solubilisation du nanocomposite dans le THF et filtration, est traitée avec LiBr au reflux dans le THF pendant 48 heures (échange entre le copolymère styrène-surfmer portant une tête ammonium cationique et le Li^+). Le polymère obtenu est récupéré par précipitation dans le méthanol. Le but d'analyser ce polymère est de voir si la copolymérisation du styrène avec le tensioactif polymérisable a un impact sur le poids moléculaire de polymère résultant.

Les conditions opératoires utilisées sont résumées dans la partie expérimentale. Le tableau 39 regroupe les résultats obtenus. Ces valeurs sont calculées par rapport à un étalonnage de polystyrène. Les valeurs des masses calculées sont exprimées par la masse molaire en sommet de pic (Mp), la masse moyenne en poids (Mw) et la masse moyenne en nombre (Mn). L'étalonnage a été réalisé avec sept standard en polystyrène de masses croissantes (980, 7200, 12900, 50000, 90000, 275200). La constance du débit a été vérifiée grâce au volume de rétention du toluène. La courbe de calibration conventionnelle, Log M en fonction du volume de rétention, est de type polynomial d'ordre 1.

Les profils obtenus pour les différents nanocomposites sont très similaires. Toutefois, nous avons observé la présence d'épaulements pour l'ensemble des chromatogrammes.

Tableau 40. Caractérisation GPC des nanocomposites

Nanocomposites	% argile	Mp g/mol	Mn g/mol	Mw g/mol	Ip (Mn/Mw)
Polystyrène PS	0	186200	111100	227800	2,05
PSF.6-6-2 1% SS	1	69860	52310	189100	3,62
PSF.6-6-2 5% SS	5	55840	38660	177100	4,58
PSF.6-6-2 5% SS F-LiBr	5	56510	38150	142400	3,73
PSF.6-6-2 10% SS	10	59940	43830	131300	2,99
PSF.6-6-2 15% SS	15	52330	30430	131200	4,31

Plusieurs points sont à relever :

- Les masses de PS issus des nanocomposites sont relativement importantes mais plus faibles et plus dispersées que le PS vierge. La haute viscosité du milieu du fait que la polymérisation soit conduite en masse et la présence de dispersions d'argile peuvent être à l'origine de ce comportement.
- L'augmentation de la teneur en argile conduit à une diminution des Mn et Mw ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature.[258,132] Etant donné que l'argile a été dispersée dans la matrice du polymère jusqu'à obtention d'un gel transparent qui constitue un environnement hautement visqueux, le mouvement et la diffusion des molécules des monomères, de l'initiateur et des radicaux libres se trouvent retardés conduisant probablement à une restriction de la propagation, du transfert et de la terminaison des chaines et ce, au fur et à mesure que la masse en argile augmente.
- Très peu de différence entre les masses molaires observées avant et après l'échange ionique inversé est observée. Ceci peut être expliqué de deux manières : (a) les chaînes de polymères greffés et non greffés présentent la même distribution massique, (b) la copolymérisation entre le styrène et le surfmer n'a pas eu lieu. La première hypothèse parait plus probable prenant en compte le changement morphologique et structurel des nanocomposites issus des organoargiles modifiées par les surfmers.

[258] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and al. *Journal of Materials Research* 8 **1993** 1179-1184.
[132] X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807-813

CONCLUSION GENERALE

Nous avons rapporté dans ce travail la synthèse et la caractérisation de nouveaux tensioactifs polymérisables communément connus sous le nom de surfmers. L'objectif étant de les utiliser pour modifier une argile de type montmorillonite sodée et d'utiliser par la suite, les organoargiles obtenues comme additifs pour préparer des nanocomposites à base de polystyrène. Le but ultime étant d'accéder à des matériaux à valeurs ajoutées par rapport au polystyrène en terme de propriétés thermiques, barrières et mécaniques.

Sur la base de l'étude bibliographique présentée dans le premier chapitre, il nous a paru judicieux de concevoir des structures tensioactives nouvelles portant :

- une tête hydrophile de type ammonium quaternaire qui facilite l'inclusion des molécules dans les feuillets de l'agiles.
- Une chaîne fluorée connue pour son pouvoir dispersif mais aussi pour un large éventail de propriétés propres à ce type de chaînes telles que la stabilité thermique et chimique, les propriétés barrière et antifeux.
- Une fonction polymérisable de type acrylique présente à l'extrémité de la structure qui sera disponible pour une éventuelle copolymérisation avec le monomère de base, le styrène, qui est à l'origine des nanocomposites préparés. Cette fonction polymérisable permettra de favoriser la délamination des feuillets d'argile lors du processus de polymérisation et d'accéder ainsi à des matériaux homogènes.

Dans le but de mettre en exergue l'effet du fluor sur les phénomènes d'intercalation dans l'argile et sur les propriétés des nanocomposites, nous avons préparé des structures analogues hydrocarbonées. L'impact de la fonction polymérisable a été évalué en se référant à des tensioactifs classiques fluorés et hydrocarbonés (non polymérisables).

Nous avons ainsi dans la première partie du chapitre 2, présenté la synthèse et la caractérisation spectroscopique de 13 nouveaux tensioactifs de sels d'ammoniums quaternaires fluorés polymérisables, de 4 tensioactifs hydrocarbonés de sels d'ammoniums quaternaires polymérisables ainsi que 2 tensioactifs de sels d'ammoniums quaternaires l'un fluoré et l'autre hydrocarboné. Nous avons opté pour des stratégies de synthèse facile à mettre en œuvre et ne nécessitant pas beaucoup d'étapes de synthèse et ce, dans l'optique de les utiliser comme additifs peu coûteux.

Dans la deuxième partie de ce deuxième chapitre, nous avons évalué le comportement en solution de ces tensioactifs. Pour cela, nous avons déterminé les concentrations micellaires

critiques CMC de l'ensemble des tensioactifs décrits en utilisant les méthodes conductimètrique et tensiométrique ainsi que les tensions de surface. L'évaluation du comportement aux interfaces des tensioactifs préparés nous a permis de mettre en évidence l'effet des paramètres structuraux variables sur les propriétés en solution notamment :

- La longueur de la chaîne hydrophobe
- La longueur de l'espaceur hydrocarboné reliant la terminaison acrylique au motif ammonium quaternaire.
- La longueur de l'espaceur hydrocarboné reliant la chaîne fluorée au motif ammonium quaternaire.

A partir de ces paramètres, nous avons calculé l'enthalpie de micellisation de Gibbs.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence le comportement inattendu de la fonction acrylique qui permet de rendre les structures plus hydrophobes grâce à un arrangement intramoléculaire entre l'azote onium et la fonction carbonyle qui est maintenu même lorsque l'espaceur reliant ces deux entités est plus long (m=11).

Les comportements d'agrégation de ces tensioactifs mesurés par DLS sont en faveur de la formation d'arrangements vésiculaires dépendant de la longueur de la chaîne fluorée.

Ces tensioactifs ont été par la suite utilisés pour modifier l'argile de type Cloisite Na^+ par un processus d'échange cationique classique. Cette étape de « modification organique » est primordiale pour assurer une bonne compatibilité entre l'argile et le styrène polymérisé ultérieurement. La variation de plusieurs paramètres expérimentaux (la température, la concentration des tensioactifs par rapport à l'argile et le temps d'agitation) nous a permis d'optimiser les conditions d'intercalation et d'accéder aux meilleurs taux d'échange cationique qui sont de l'ordre de 72-81% par rapport aux sites disponibles ce qui est en adéquation avec le comportement de tensioactifs similaires utilisés pour la modification des argiles.

La caractérisation des organoargiles par différentes analyses (IR, ATG et DRX) a permis de quantifier la quantité de tensioactifs incorporés dans l'argile et l'espacement entre les couches de l'argile. Les données obtenues sont en faveur d'un alignement de la majorité des tensioactifs étudiés pour former une bicouche. Seuls les tensioactifs F.6-4-2, F.6-6-2 ont tendance à s'orienter en une couche monomoléculaire. Les tensioactifs classiques de structures semblables quant à eux forment une couche pseudotrimoléculaire

Avant d'entamer la troisième partie qui consistait à préparer les nanocomposites, il a fallu vérifier si ces monomères tensioactifs ont tendance à homopolymériser ou à copolymériser avec le styrène. Pour cela nous avons déterminé leurs rapports de réactivités en utilisant le résonnance magnétique nucléaire du proton pour évaluer la concentration des monomères avant et après polymérisation. Les valeurs de r_s x r_a inférieures à 1 indiquent que les séquences des copolymères ont une grande tendance à l'alternance lors de l'addition de molécules de monomères sur les chaines en propagation. Nous avons par ailleurs établi l'échelle de réactivité suivante de nos surfmers envers le styrène :

F.6-6-11> F.6-6-2 ≥ H.8-11

La dernière partie de ce travail consistait à préparer les nanocomposites polystyrène-argile en utilisant diverses quantités d'organoargiles variant de 1 à 15% en utilisant la technique de polymérisation radicalaire en masse ou en solution. L'étude du comportement thermique des matériaux obtenus a montré que les surfmers fluorés sont les plus performants et permettent d'accéder aux nanocomposites les plus stables thermiquement par rapport à leur homologue hydrocarboné (H.8-11) qui est lui-même plus stable que le tensioactif fluoré non polymérisable (F.6-6-N-12). Il apparait ainsi que l'introduction d'une chaîne fluorée et d'une fonction polymérisable favorise positivement la stabilité thermique des nanocomposites.

Le nanocomposite PSF.6-6-2 à 10% permet d'augmenter les T_{20} et T_{50} de 60°C et 61°C respectivement.

Les analyses de diffraction des rayons X ont montré que la majorité des composites obtenus ont une morphologie exfoliée et l'inverse des structures classiques qui donnent des structures intercalées. La longueur de la chaîne fluorée et des espaceurs l et m sont les trois paramètres qui ont un impact direct sur la structure du produit final. Les images MET obtenues sont cohérentes avec les données DRX.

Un certain nombre de perspectives peuvent être envisagées après ce travail. A très court terme, une étude des propriétés barrière des nanocomposites serait intéressante. En effet les données ATG (notamment les taux de carbonisation obtenus) et les propriétés connues du fluor dans ce domaine nous encourageraient à aller vers ce type d'application.

Sur le plan académique, un complément de l'étude des dispersions des surfmers fluorés dans l'argile pourrait apporter des informations importantes sur le taux de saturation de l'argile par ces tensioactifs et de déterminer dans ces conditions la distance intercouche maximale

calculée par DRX. Une étude théorique permettrait ainsi d'appréhender l'auto-assemblage de telles structures à l'intérieur de l'espace interfoliaire et d'établir une relation structure tensioactif – espace interfeuillet de l'argile.

RÉFÉRENCES

Références

[1] M. Jaymand. *Journal of Polymer Research* 18 **2011** 957–963.

[2] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson. *Polymer* 48 **2007** 1490-1499.

[3] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, H. Roghani-Mamaqani, M. Hemmati. *Journal of Chemical Engineering*. 174 **2011** 368–375.

[4] K. H. Saeed, S. Y. Park. *Journal of Polymer Research* 17 **2010** 535–540.

[5] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. *Journal of Appllied Polymer Science.* 120 **2011** 1431–1438.

[6] Y. Yang, D. Wu, C.H. Li, L. Liu, X. Cheng, H. Zhao. *Polymer* 47 **2006** 7374–7381.

[7] B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie. *Polymer* 46 **2005** 10678–10687.

[8] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin. *Journal of Polymer Science B Polymer Physics* 45 **2007** 1733–1753.

[9] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence.* N2615 **2007.**

[10] F. Dalmas. *These Science et Génie des Matériaux (Ingénieur INSA).* 18 Novembre **2005.**

[11] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites: Part B* 45 **2013** 308–320.

[12] X. Fu, S. Qutubuddin. *Materials Letters* 42 **2000** 12–15.

[13] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539-1641.

[14] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, D. R. Paul. *Journal of Nanoscience Nanotechnology* 5 **2005** 1574-1592.

[15] V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille. *Journal of Polymer Engineering Science* 37 **1997** 1732–1739.

[16] H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng. *Composites Part B- Engineering* 42 **2011** 2170–2175.

[17] G. Wu, Y. Xie, E. Ou, L. Zhang, Y. Xiong, W. Xu. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 118 **2010** 1675–1682.

[18] D. Wang , J. Zhu , Q. Yao , C. A. Wilkie. *Journal of Materials Chemistry* 14 **2002** 3837–3843.

[19] R. Waché, M-H. Klopffer, E. Vinciguerra, S. Gonzalez. *Matériaux.* **2002.**

[20] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Journal of Applied Clay Science* 15 **1999** 11-29.

[21] R. K. Bharadwaj. *Macromolecules* 34 **2001** 9189–9192.

[22] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromolecular Materials and Engineering* 279 **2000** 1-9.

[23] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois. *Materials Science and Engineering R* 163 **2009** 100–125.

[24] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198.

[25] A. Illaik. *Thèse en Sciences des Matériaux*. 29 septembre **2008**.

[26] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 **2001** 1083–1094.

[27] C. A. Bower. *IOWA Agricultural Experiment Stations Research* 362 **1949** 39–42.

[28] J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles. *Applied Clay Science* 23 **2003** 133–139.

[29] M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering* R 28 **2000** 1–63.

[30] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.

[31] A. A. Damour, D. Salvetat. *Americqn Chemistry Physic Ser.* 21 **1847** 376-383.

[32] W. C. Knight. *Journal of Engineering Minerals* 66 **1986** 491.

[33] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 **2001** 1303-1310.

[34] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459.

[35] G. Beyer. *Plastics Additives Compounds* 4 **2002** 22–27.

[36] Y. Shin, D. Lee, K. Lee, K. Hyun Ahn, B. Kim. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 **2008** 515–519.

[37] K. Varlot, E. Reynaud, M. H. Kloppfer, G. Vigier, J. Varlet. *Journal of Polymer Science Physics* 39 **2001** 1360–1370.

[38] I. J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H. C. Kim, T. P. Russell, J. Wang. *Polymer* 42 **2001** 5947–5952

[39] M. Wang, J.H. Yu, A.J. Hsieh, G.C. Rutledge. *Polymer* 51 **2010** 6295-6302.

[40] H. Fischer. *Materials Science and Engineering* 23 **2003** 763–772.

[41] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannlis. *Chemistry of Materials* 8 **1998** 2628-2635.

[42] Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung. *Chemistry of Materials* 13 **2001** 3516–3523.

[43] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 **2001** 1303–1310.

[44] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, C. M. Choi, I. J. Chung. *Polymer* 42 **2001** 9819–9826.

[45] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials* 7 **1995** 2144–2150.

[46] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, C. M. Choi, I. J. Chung. *Polymer* 42 **2001** 9819–9826.

[47] S.S. Ray, M. Bousima. *Progress in Materials Science* 50 **2005** 962–1079.

[48] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, D. R. Paul. *Polymer* 43 **2002** 5915–5933.

[49] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu. *Nanotechnology* 13 **2002** 549–553.

[50] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30 **2011** 446–459.

[51] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannels. *Macromolecules* 28 **1995** 8080-8085.

[52] B.K.G. Theng. *Elsevier Amsterdam* **1979** 133-136.

[53] D.J. Greenland. *Journal of Colloid Science* 18 **1963** 647-664.

[54] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara. *Journal of Applied Polymer Science* 66 **1997** 573-581.

[55] X. Zaho, K. Urano, S. Ogazawara. *Journal of Colloid Polymer Science* 267 **1989** 899-906.

[56] E. Ruiz-Hitzki, P. Aranda, B. casal, J.C. Galvan. *Advanced Materials* 7 **1997** 180-184.

[57] J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood. *Vibration Spectroscopy* 14 **1997** 19-34.

[58] R. Levy, C. W. Francis. *Journal of Colloid Interface Science* 50 **1975** 442-450.

[59] J. Wu, M. M. Lerne**r**, *Chemistry of Materials* 5 **1993** 835-838.

[60] O. C. Wilson Jr, T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner. *Applied Clay Science* 15 **1999** 265-279.

[61] A. Blumstein. *Journal of Polymer Science* 3 **1965** 2665-2673.

[62] S. Vyazovkin, I. Dranka, X. Fan, R. Advincula. *Macromolecular Rapid Communications* 25 **2004** 498–503.

[63] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campell. *Polymer* 45 **2004** 2249–2260.

[64] J.G. Doh, I. Cho. *Polymer Bulletin* 41 **1998** 511–518.

[65] J. Xiong, Y. Liu, X. Yang,X. Wang. *Polymer Degraddation Stability* 86 **2004** 549–55.

[66] H. J. Choi, S. G. Kim, Y. H. Hyun, M. S. Jhon. *Macromol Rapid Communication* 22 **2001** 320–325.

[67] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thmas. *Fire Materials* 24 **2000** 45-52.

[68] C. Vovelle, J. L. Delfau. « *Plastiques et composites* » **1997**.

[69] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne. « *Plastiques et composites* » **2006**.

[70] [70] J.W. Gilman. *Applied Clay Science* 15 **1999** 31–49.

[71] F. Dietsche, R. Mu-lhaupt. *Polymer Bulletin* 43 **1999** 395–402.

[72] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, S. Lomakin, E.P. Giannelis, E. Manias, J.D. Lichtenhan, P. Jones, *University of Lille, France*, **1997** 203–221.

[73] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J.E.T. Brown, S. Lomakin. *Journal of Sample* 43 **1998** 1053–1066.

[74] F. Dabrowski, M. Le Bras, S. Bourbigot, J. Gilman, T. Kashiwagi, *Proceedings of the Eurofillers* 16, **1999** 6-9.

[75] E. Manias. *Journal European Physical* 12 **2003** 159-165.

[76] S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda. *Chemistry of Materials* 15 **2003** 1456–1465.

[77] G. H. Fredrickson, J. Bicerano. *Journal of Chemical Physics* 110 **1999** 2181–2188.

[78] S. D. Burnside, E. P. Giannelis. *Chemistry of Materials* 7 **1995** 1597–1600

[79] J. Lange, Y. Wyser. *Rev. Package Technology Science* 16 **2003** 149–158.

[80] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Polymer Science Chemistry* 31 **1993** 2493–2498.

[81] T. D. Fornes, D. R. Paul. *Polymer* 44 **2003** 4993–5013.

[82] D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, E. P. Giannelis. *Polymer Composites* 19 **1998** 608–617.

[83] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, and al. *Polymer* 44 **2003** 2271–2279.

[84] M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini. *Macromolecular Materials and Engineering* 287 **2002** 243–249.

[85] A. S. Zerda, A. J. Lesser. *Journal of Polymer Science Physics* 39 **2001** 1137–1146.

[86] D.C. Lee, L.W. Jang. *Journal of Applied Polymer Science* 61 **1996** 1117–1122.

[87] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini. *Journal of Materials Science* 33 **1998** 2883–2888

[88] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31 **1993** 983-986.

[89] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31 **1993** 1755-1758.

[90] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito, *Journal of Materials Research* 6 **1993** 1185-1189.

[91] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Journal of Applied Polymer Science* 67 **1998** 87-92.

[92] M.W. Noh, D.C. Lee, *Polymer Bulletin* 42 **1999** 619-626.

[93] Z. Wang, T.J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials* 10 **1998** 1820-1826.

[94] Z. Wang, T. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials* 10 **1998** 3769-3771.

[95] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science and Technology* 65 **2005** 1593–1600.

[96] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas. *Fire Materials* 24 **2000** 45–52.

[97] C. A. Jouenne. Ed. *Traité de céramiques et matériaux minéraux Septima*, **1990.**

[98] J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai. *Polymer* 44 **2003** 4619–4624.

[99] A. B. Morgan, J. W. Gilman. *Journal of Applied Polymer Science* 87 **2003** 1329–1338.

[100] D. L. VanderHart, A. Asano, J. W. Gilman. *Macromolecules* 34 **2001** 19–22.

[101] A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee. *Thermochimical Acta* 454 **2007** 1–22.

[102] S. Sain, B. B. Khatua. *Macromolecular Research* 1 **2011** 44-52.

[103] S. Qutubuddin, X. A. Fu, Y. Tajuddin. *Polymer Bulletin* 48 **2002** 143–149.

[104]

[105] Y. Zhong, Z. Zhu, S. Q. Wang, *Polymer* 46 **2005** 3006–3013.

[106] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Spanacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli. *Journal of Materials Science* 33 **1998** 3883-2888.

[107] R. Ruggerone, C.J.G. Plummer, N.N. Herrera, E. Bourgeat-Lami and J.AE. Manson. *Engineering Fracture Mechanics* 76 **2009** 2846–2855.

[108] S. Ugur, O. Yargi and O. Pekcan. *Applied Clay Science* 43 **2009** 447–452.

[109] F.A. Bottino, G.D. Pasquale, E. Fabbri, A. Orestano and A. Pollicino. *Polymer Degradation Stability* 94 **2009** 369–374.

[110] A. Samakande, R.D. Sanderson and P.C. Hartmann. *Journal of Eurpean Polymer* 45(3) **2009** 649–657.

[111] Z. Tang, D. Lu, J. Guo and Z. Su. *Materials Letters* 62 **2008** 4223–4225.

[112] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu and D. Chen. *Thermochimica Acta* 474 **2008** 1–7.

[113] J. He, Y. Shen, D.G. Evans. *Microporous and Mesoporous Materials* 109 **2008** 73–83.

[114] K. Yoon, H. Sung, Y. Hwand, S.K. Noh and D. Lee. *Applied Clay Science* 38 **2007** 1–8.

[115] G. Wang, L. Zhang. *Applied Clay Science* 38 **2007** 17–22.

[116] M. Sikka, L. Cerini, S.S. Ghosh and K.I. Winey. *Journal of Polymer Science* Part B: Polymer Physics 34 **1996** 1443–1449.

[117] G. Chigwada, D. Wang, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 755–762.

[118] G. Chigwada, D. Wang, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 848–855.

[119] Z. Tong and Y. Deng. *Engineering Chemistry Research* 45 **2006** 2641–2645.

[120] Q. Zhao and E.T. Samulski. *Polymer* 47 **2006** 663–671.

[121] J. Shen, X. Cao and J. Lee. *Polymer* 47 **2006** 6303–6310.

[122] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiand and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 88 **2005** 382–393.

[123] X.A. Fu and S. Qutubuddin. *Journal of Colloid Interface Science* 283 **2005** 373–379.

[124] P. Uthirakumar, Y.B. Hahn, K.S. Nahm and Y.S. Lee. *Journal of European Polymer* 41 **2007** 1582–1588.

[125] F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Therias and J. Gardette. *Polymer* 46 **2005** 3571–3578.

[126] H.A. Essawy, A.S. Badran, A.M. Youssef and A. Hakim. *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 **2004** 2366–2370.

[127] P. Uthirakumar, K.S Nahm, Y.B. Hahn and Y.S. Lee. *Journal of European Polymer* 40 **2004** 2437–2444.

[128] D. Wang and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 82 **2003** 309–315.

[129] J. Wang, J. Du, J. Zhu and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 77 **2002** 249–252.

[130] G. Chen, S. Liu, S. Chen and Z. Qi. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 **2001** 1189–1193.

[131] M.B. Ko and J.Y. Jho. *Polymer Bulletin* 46 **2001** 315–322.

[132] X. Fu and S. Qutubuddin. *Polymer* 42 **2001** 807–813.

[133] G. Chen, S. Liu, S. Zhang and Z. Qi. *Macromolecular Rapid Communications* 21 **2000** 746–749.

[134] G. Chen, Y. Ma and Z. Qi. *Journal of Applied Polymer Science* 77 **2000** 2201–2205.

[135] A. Moet and A. Akelah. *Materials Letters* 18 **1993** 97–102.

[136] S. Ugur, O. Yargi, E. Gunister and O. Pekcan. *Applied Clay Science* 42 **2008** 39–49.

[137] H. Fu, C. Huang, J. Huang and F. Chang. *Polymer* 49 **2008** 1305–1311.

[138] Z. Tong and Y. Deng. *Polymer* 48 **2007** 4337–4343.

[139] D. Yei, H. Fu, Y. Chang, S. Kuo, J. Huang and F. Chang. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 45 **2007** 1781–1787.

[140] J. Gilman, C. Jackson, A. Morgan and R. Harris. *Chemistry of Materiels* 12 **2000** 1866–1873.

[141] A. Akelah and A. Moet. *Journal of Materials Science* 31 **1996** 3589–3596.

[142] G. Chen, Z. Qi and D. Shen. *Journal of Materials Research* 15 **2000** 351–356.

[143] G. Chen, Y. Ma and Z. Qi. *Journal of Science Materials* 44 **2001** 125–128.

[144] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan and C.A. Wilkie. *Chemistry of Materials* 13 **2001** 4649–4654.

[145] D. Wang, J. Zhu, Q. Yao and C. Wilkie. *Chemistry of Materials* 14 **2002** 3837-3843.

[146] C. Zeng and J. Lee. *Macromolecules* 34 **2001** 4098–4103.

[147] G. Chigwada, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. *Thermochimica Acta* 436 **2005** 121–131.

[148] J. Zhu, A.B. Morgan, F.J. Lamelas and C.A. Wilkie. *Chemistry of Materials* 13 **2001** 3774–3780.

[149] C.R. Tseng, J.Y. Wu, H.Y. Lee and F.C. Chang. *Journal of Applied Polymer Science* 85 **2002** 1370–1377.

[150] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini and O. Francescangeli. *Journal of Materials Science* 33 **1998** 2883–2888.

[151] M.W. Weimer, H. Chen, E.P. Giannelis and D.Y. Sogah. *Journal of American Chemical Society* 121 **1999** 1615–1616.

[152] X. Fan, Q. Zhou, C. Xia, J. Mays and R. Advincula. *Langmuir* 18 **2002** 4511–4518.

[153] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays and R. Advincula. *Chemistry of Materials* 13 **2001** 2465–2467.

[154] X. Fan, C. Xia, J. Mays and R. Advincula. *Langmuir* 19 **2003** 4381–4389.

[155] B. Chen and J.R.G. Evans. *Polymer* 49 **2008** 5113–5118.

[156] M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, R. Gupta and C. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 92 **2007** 1753–1762.

[157] D.J. Frankowski, M.D. Capracotta, J.D. Martin, S.A. Khan R.J. Spontak. *Chemistry of Materials* 19 **2007** 2757–2767.

[158] Q. Zhao, E. T. Samulski. *Polymer* 47 **2006** 663–671.

[159] A. M.Goni, D. C. Sherrington. *Polymer* 40 **1999** 1067–1079.

[160] H. H. Freedman, J. P. Mason, A. L. Medaila. *Journal of Organic Chemistry* 23 **1958** 76-80.

[161] W. A. Zhang, D. Z. Chen, H. Y. Xu, X. F. Shen, Y. E. Fang. *Journal Eurpean Polymer* 39 **2003** 2323-2328.

[162] C. Zeng, L. J. Lee. *Macromolecules* 34 **2001** 4098-5003.

[163] S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie. *Polymer Advanced Technology* 15 **2004** 225–231.

[164] R. Simons, G. G. Qiao, C. E. Powell, S. A. Bateman. *Langmuir* 26 **2010** 9023–9031.

[165] J. He, Y. Shen, D. G. Evans. *Microporous and Mesoporous Materials* 109 **2008** 73–83.

[166] P. Uthirakumar, Y. B. Hahn, K. S. Nahm, Y. S. Lee. *J. European Polymer* 41 **2007** 1582–1588.

[167] M. W. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov and al. *Polymer* 46 **2005** 12226–12232.

[168] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu, D. Chen. *Thermochimica Acta* 474 **2008** 1–7.

[169] H. A. Essawy, A. S. Badran, A. M. Youssef, A. Hakim. *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 **2004** 2366–2370.

[170] G. Chigwada, P. Jash, D.D. Jiand. and C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 88 **2005** 382–393.

[171] M. W. Burmistr, K. M. Sukhyy, V. V. Shilov andal. *Polymer* 46 **2005** 12226–12232.

[172] A. Giannakas, C. G. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis, A. Ladavos. *Journal of European Polymer* 44 **2008** 3915–3921.

[173] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science and Technology* 65 **2005** 1593–1600.

[174] R. Valsecchi, M. Viganò, M. Levi, S. Turri, *Journal of Nanoscience. Nanotechnology* 8 **2008** 1835-1841.

[175] A. Majid, S. Argue, D. Kingston, S. Lang. *Journal of Fluorine Chemistry.* 128 **2007** 1012-1018.

[176] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, H. Inoue. *Langmuir 18* **2002** 891-896.

[177] T. Yui, S. R. Uppili, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Yoshida, H. Inoue. *Langmuir* 18 **2002** 4232-4239.

[178] G. L. Li, L. Q. Zheng, J. X. Xiao. *Journal of Fluorine Chemistry* 130 **2009** 674-681.

[179] M. Abe, Curr. Opin. *Colloid Interface Science* 4 **1999** 354–356.

[180] Y. Matsuo. *J. fluorine Chemistry* 128 **2007** 336-343.

[181] D.A. Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid Interface Science* 336 **2009** 455-461.

[182] H. Sawada, A. Takebayashi, M. Uejima, T. Murakami. *Polymer Advanced Technology* 17 **2006** 479–483.

[183] (a) R. E. Grim. *Clay Mineralogy*; McGraw-Hill: New York, **1953**.
(b) B. K. Theng. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*; Adam Hilger: London, **1974**.
(c) H. VanOlphen. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: NewYork, **1977**.
(d) H. Shiramizu. *Clay Mineralogy*; Asakura-shoten: Tokyo, **1988**.

[184] G. Sposito, R. Prost. *Revue Chemistry. 82* **1982** 553-573.

[185] (a) M. S. Whittingham, A. J. Jacobson. *Intercalation Chemistry* Eds.; Academic Press: New York, **1982**.
(b) M. Ogawa, K. Kuroda. *Revue Chemistry* 95 **1995** 399-438.
(c) T. Shichi, K. Takagi. *Journal of Photochemical. Photobiological* C1 **2000** 113-130.

[186] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.

[187] T. Yui, H. Yoshida, H. Tachibana, D. A. Tryk, H. Inoue. *Langmuir* 18 **2002** 2265-2272.

[188] D. Schmidt, D. Shah, E. P. Giannelis. *Current Opinion in Solids State and Materials* 6 **2002** 205–212.

[189] N. O. Brace. *Journal of organic Chemistry* 93 **1999** 1-26.

[190] N. O. Brace. *Journal of organic Chemistry* 27 **1962** 4491-4498.

[191] H. Shao, W.-D. Meng, F-L. Qing. *Journal of Fluorine Chemistry* 125 **2004** 721–724.

[192] P. Thébault. Élaboration de surfaces métalliques à visée anti-microbienne. *Thèse de doctorat* **2007.**

[193] G. Gambaretto, L. Conte, G. Fornasieri, C. Zarontonello, D. Tonei, A. Sassi, R. Bertani. *Journal of Fluorine Chemistry* 121 **2003** 57-63.

[194] C. Benbayer, S. Saidi-Besbes, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, A. Derdour. *Journal of Colloid and Interface Science* 408 **2013** 125–131.

[195] L. Caillier. *Composés fluorés antimicrobiens : Synthèse de monomères, élaboration de polymères, études physico-chimiques et biologiques*. *Thèse de doctorat* **2007.**

[196] N. Menschutkin. *Journal of Physical Chemistry* 5 **1890** 589-601.

[197] L. Caillier, E. Taffin de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Géribaldi, F. Guittard. *Journal of Colloid and Interface Science* 332 **2009** 201–207.

[198] L. Massi, F. Guittard, R. Levy, Y. Duccini, S. Géribaldi. *European Journal of Medicinal Chemistry* 38 **2003** 519–523.

[199] Y. Li, *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*, *Wiley-Inter science* 102 **2008** 734-738.

[200] H. B. Klevens. *Journal of Physics Colloid Chemistry* 54 **1948** 130–148.

[201] H. B. Klevens. *Journal of Physical Chemistry* 54 **1950** 283-298.

[202] D. Myers. *2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim* 54 **1999** 358-361.

[203] S. M Hamid, D.C. Sherrington. *Polymer* 28 **1987** 325-331.

[204] R. Zana. *Langmuir* 12 **1996** 1208.

[205] K. Staehler, J. Selb, P. Barthelemy, B. Pucci, F. Candau. *Langmuir* 14 **1998** 4765-4775.

[206] J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 84 **1980** 566-571.

[207] S. M Hamid, D.C. Sherrington. *Polymer* 28 **1987** 332-339.

[208] C. Rodriguez, H. Kunieda, Y. Noguchi, T. J. Nakaya. *Journal of Colloid Interface Science* 242 **2001** 255-258.

[209] R. Oda, I. Huc, D. Danino, Y. Talmon. *Langmuir* 16 **2000** 9761.

[210] M. J. Rosen. *Surfactants and interfacial phenomena, John Wilez and Sons, New York* **2004.**

[211] T. Yamabe, Y. Moroi, Y. Abe, and T. Takahasi. *Langmuir* 16 **2000** 9759-9769.

[212] J.E. Jordan. *Journal of Phyicals Colloid Chemistry* 53 **1949** 294-306.

[213] R. Valsecchi, M. Viganò, M. Levi, S. Turri. *Journal of Nanoscience Nanotechnology* 8 **2008** 1835-1841.

[214] L. Betega de Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Diaz. *Applied in Clay Science* 42 **2008** 8-24.

[215] M. Xu, Y.S. Choi, Y.K. Kim, K.H.I. Wang, I.J. Chung. *Polymer* 44 **2003** 6387-6395.

[216] S. Sadhu, A.K. Bhowmick. *Journal of Applied Polymer Science* 92 **2004** 698-709.

[217] C.B. Hedley, G. Yuan, B.K.G. Theng. *Applied in Clay Science* 35 **2007** 180–188.

[218] A. Vazquez, M. López, G. Kortaberria, L. Martín, I. Mondragon. *Applied in Clay Science* 41 **2008** 24–36.

[219] Y.Y. Wang, T.E. Hsieh. *Journal of Materials Science* 42 **2007** 4451-4460.

[220] H. Usami, K. Takagi, Y. Sawaki. *Journal of Chemical Society* 2 1990 1723.

[221] M.A. Osman, M. Ploetze, U.W. Suter. *Journal of Materials Chemistry* 13 **2003** 2359–2366.

[222] R. Simons, G.G. Qiao, C.E. Powell, S. A. Bateman. *Langmuir* 26 **2010** 9023–9031.

[223] T. Yui, H. Yochida, H. Tachibana, D.A. Tryk, H. Inoua. *Langmuir* 18 **2002** 891-896.

[224] T. Yui, S. Fujii, K. Matsubara, R. Saisai, H. Tachibana, H. Yochida et H. Inoua. *Langmuir* 29 **2013** 10705-10712.

[225] R. Bongiovanni, E.A. Turcato, A. Di Gianni, S. Ronchetti. *Progress in Orgranic Coating* 62 **2008** 336-343.

[226] K. Norrish, *Discuss. Faraday Society* 18 **1954** 120-134.

[227] G. Lagaly. *Solid State Ionics* 22 **1986** 43–51.

[228] (a) E.F. Porter. *Journal of American Chemical Society* 59 **1937** 1883-1893.
(b) G. Foti, M.L. Belvito, E.J. Kovats. *Chromatography* 440 **1988** 315-319.
(c) D.K. Schwartz, R. Viswanathan, J. Garnaes, J.A. Zasadzinski. *Journal of American Chemical Society* 115 **1993** 7374-7380.
(d) I. Kuzmenko, V.M. Kaganer, L. Leiserowitz. *Langmuir* 14 **1998** 3882-3888.

[229] (a) B. Li, M. Fujii, K. Fukuda, T. Kato, T. Seimiya. *Journal of Colloid Interface Science* 209 **1999** 20-25.
(b) M. Fujii, B. Li, K. Fukuda, T. Kato, T. Seimiya. *Langmuir* 17 **2001** 138-142.
(c) Y.H. Tsao, S.X. Yang, D.F. Evans. *Langmuir* 10 **1991** 3154-3159.

[230] S. Saidi, F. Guittard, S. Géribaldi. *Polymer International* 51 **2002** 1058-1062.

[231] L. K. Kostanski and A. E. Hamielec. *Polymer* 33 **1992** 3706- 3710.

[232] M.J. Lina, A. Dessaint, *EP Pat. CAN 108*: 22421 225 **1987** 26.

[233] E. Casazza, A. Mariani, L. Ricco, S. Russo. *Polymer* 43 **2002** 1207-1214.

[234] B. Boutevin, B. Ameduri. *Macromolar Symposia* 82 **1994** 1-17.

[235] F. Ciardelli, M. Aglietto, L. Montagnini di Mirabello, E. Passaglia, S. Giancristoforo, V. Castelvetro, G. Ruggeri. *Progress in Organic Coatings* 32 **1997** 43–50.

[236] S. Affrossman, P. Bertrand, M. Hartshorne, T. Kiff, D. Leonard, R.A. Pethrick, R.W. Richards. *Macromolecules* 29 **1996** 5432-5437.

[237] S. Affrossman, M. Hartshorne, T. Kiff, D. Leonard, R.A. Pethrick, R.W. Richards. *Macromolecules* 27 **1994** 1588-1591.

[238] B. Xu, L. Li, A. Yekta, Z Masoumi, S. Kanagalingam, M.A. Winnik, K . Zhang, P.M. Macdonald. *Langmuir* 13 **1997** 2447-2456.

[239] H. Zhang, T. Hogen-Esch, F. Boschet, A. Margaillian. *Amercian Chemical Society* 37 **1996** 731-739.

[240] H. Zhang, J. Pan, T.E. Hogen-Esch. *Macromolecules* 31 **1998** 2815-2821.

[241] P.W. Tidwell, G.A. Mortimer. *Journal of Polymer Science Part A* 3 **1965** 369-387.

[242] F.R. Mayo, F. M. Lewis. *Journal of American Chemical Society* 66 **1944** 1594-1601.

[243] T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi. *Polymer Bull* 2 **1980** 71-76.

[244] B. Guyot, B. Ameduri, B. Boutevin, M. Melas, M. Viguier, A. Collet. *Macromolecular Chemistry and Physics* 199 **1998** 1879-1885.

[245] T. Jr. Alfrey, C.C. Price. *Journal of Polymer Scientiste* 2 **1947** 101-106.

[246] C.U. Jr Pittman, M. Ueda, K. Iri, Y. Imai. Macromolecules 13 **1980** 1031-1036.

[247] K. Nagai, I. Fujii, N. Kuramoto. Polymer 33 **1992** 3060-3065.

[248] B. Guyot, B. Boutevin. *Journal of European Polymer* 32 **1996** 751-756.

[249] J. W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips. *Chemistry of Materials* 12 **2000** 1866–1873.

[250] S. Wang, Y. Hu, L. Song, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan. *Polymer Degradation Stabality* 77 **2002** 423–426.

[251] J.W. Gilman. *Applied in Clay Science* 15 **1999** 31–49.

[252] S. Bourbigot, D.L. VanderHart, J.W. Gilman, W.H. Awad, R.D. Davis, A.B. Morgan, C.A. Wilkie. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41 **2003** 3188–3213.

[253] J. Zhang, D.D. Jiang, C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 641–648.

[254] J. Zhang, A.C. Wilkie, C. A. Wilkie. *Polymer* 47 **2006** 5736–5743.

[255] J .Zhang, D.D. Jiang, D. Wang, C.A. Wilkie. *Polymer Degradation Stability* 91 **2006** 2665–2674.

[256] A. Akelah, A. Rehab, T. Agag, M. Betiha. *Journal of Applied Polymer Science* 103 **2007** 3739–3750.

[257] U. Yilmazer, G. Ozden. *Polymer Composites.* 27 **2006** 249-255.

[258] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and al. *Journal of Materials Research* 8 **1993** 1179.

Partie expérimentale

Sommaire partie expérimentale

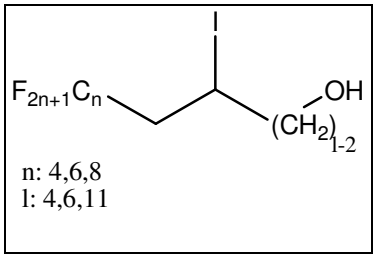
I. Appareils utilisés

Rectification	Appareil de Kugelrohr Aldrich™, pompe alcatel 2004 A.
IR	Perkin Elmer™ FT-IR Paragon®.
RMN	Brucker™ advance® - 200 MHz.
CG	GC 5890 série II, Hewlett packard. Détection à ionisation à flamme, colonne capillaire HP5, longueur 30m, diamètre 0.32 nm
SEC/GPC	Pompe isocratique AGILENT 1200 séries équipée d'un passeur automatique AGILENT 1200 Series et d'un jeu de colonnes.
ATG	TGA7–Perkin Elmer.
SAXS	Bruker-D8 advance AXS, 40 KV, 40 KA
Tensiomètre	Kruss™ K 100 équipé d'une lame en platine.
Conductimètre	Consort™ C 831 /// électrode.
DLS	Modele Zetasizer Nano-ZS 3600 (Malvern Instruments Ltd.) équipé de laser He-Ne (λ = 633 nm, 4.0 mW).
MEB	6700F, JOEL
MET	Philips CM12

II. Synthons fluorés

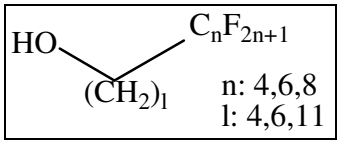
II.1. Préparation des alcools fluorés

(i) Addition de Brace



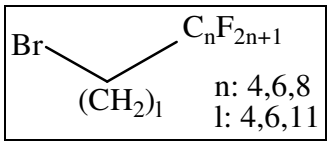
On introduit 1,1 mol d'iodure de perfluoroalkyle (C_4F_9I, $C_6F_{13}I$, $C_8F_{17}I$) et 2% molaire d'initiateur radicalaire (Vazo® 67) dans un ballon équipé d'un réfrigérant, et d'une ampoule à brome. Le mélange est purgé à l'azote et chauffé à 80°C. On ajoute 1 mol d'alcool éthylénique (but-3èn-1-ol, hex-5-èn-1-ol et undéc-10-èn-1-ol). Le mélange est porté à 80°C pendant 12 heures. L'adduit iodé de Brace obtenu est utilisé tel quel par la suite.

(ii) Réduction de l'adduit iodé



Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 0,1 mol d'adduit iodé dans 65 mL d'isopropanol à 75°C. 15 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés suivi de 2 équivalents de zinc en poudre par petites fractions. Le mélange est porté à 75°C pendant 12 heures. L'isopropanol est évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est repris dans 50 mL d'éther diéthylique. La phase organique est extraite 3 fois avec 30 mL d'eau distillée puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par distillation horizontale au Kugelrohr.

II.2. Préparation des bromures fluorés

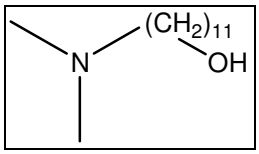


Dans un bicol, est placé un mélange équimolaire de 0,01 mole d'alcool perfluoré synthétisé précédemment et 0,01 mole de la triphenylphosphine dissout dans 20 mL d'acétonitrile. On

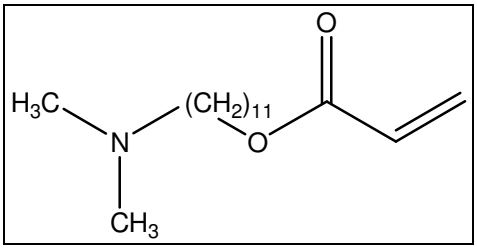
ajoute par la suite goute à goute 0.01 mole de brome. Le mélange est chauffé à reflux et sous atmosphère d'azote pendant 6 heures. A la fin de la réaction, l'acétonitrile est évaporé et le résidu obtenu est extrait trois fois avec l'éther diéthylique, lavé trois fois à l'eau distillée puis séché sur $MgSO_4$. L'éther est par la suite évaporé et le brut est purifié par chromatographie sur colonne dans le dichlorométhane.

II.3. Préparation des précurseurs de type acrylique

Amine polymérisable :

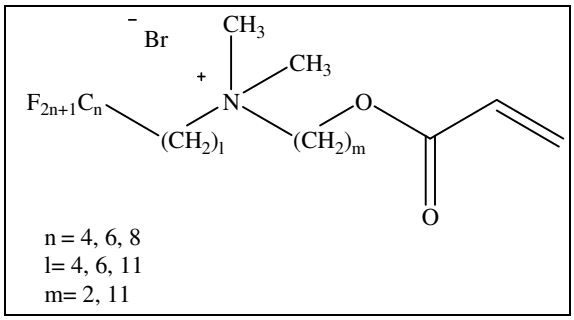


(i) 5 éq de diméthylamine en solution dans l'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte à une solution d'1 équivalent de 11 bromoundecan - 1 -ol dans l'éthanol. Après 6 heures, le composé bromé initial est entièrement consommé. L'excès d'éthanol et d'amine est retiré sous pression réduite. Le produit brut est dissous dans du dichlorométhane et lavé trois fois avec une solution à 5% de $NaHCO_3$. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le produit final est utilisé sans autre purification.



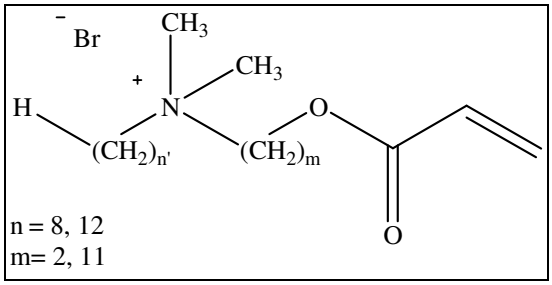
(i) Un mélange d' 1 équivalent de 11-(diméthylamino)-undécan-1-ol et 1,5 éq de triéthylamine dans 10 mL d'acétonitrile anhydre est refroidie à 0°C sous atmosphère inerte d'azote. 1 éq de chlorure d'acryloyle est ensuite ajouté goutte à goutte. La solution est maintenue à 0°C pendant encore 2 heures puis le mélange est agité pendant 12 heures à température ambiante. La solution est ensuite neutralisée avec une solution à 5% de $NaHCO_3$. La solution eau / acétonitrile est extraite cinq fois avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sous Na_2SO_4 et évaporée. Le produit obtenu est utilisé sans autre purification.

II.4. Synthèse des tensioactifs polymérisables fluorés F.n-l-m



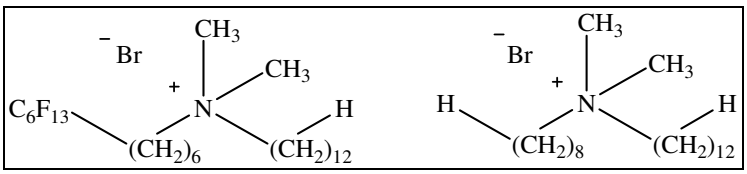
Dans un mode opératoire typique, 1 éq de bromure de perfluoroalkyle précédemment synthétisé est ajouté à 2 éq du précurseur acrylique approprié (N, N- dimethyléthylacrylate ou N, N-diméthyl undécylacrylate) en présence de 1% d'hydroquinone. Le mélange est agité à 50°C pendant 72 heures. Le brut obtenu est trituré plusieurs fois dans le cyclohexane puis séché par lyophilisation.

II.5. Synthèse des tensioactifs polymérisables hydrocarbonés H.n'-m



Les surfmers d'hydrocarbonés ont été préparés selon la même procédure que celle décrite précédemment pour les surfmers fluorés en utilisant le bromure d'octyle ou le bromure de dodecyle comme agent de quaternisation.

II.6. Synthèse des tensioactifs non polymérisables : fluoré F.6-6-N-12 et hydrocarboné H.8-N-12



1 eq de N, N-diméthyldodécylamine et 2 éq du bromure adéquat (le bromure de perfluorohexylhexyle ou le bromooctane) sont mélangés pendant 72 heures à 50°C. Les produits sont purifiés par trituration dans le cyclohexane puis séchés au lyophilisateur.

II.7. Protocole type de modification de l'argile :

3g d'argile ont été dispersée dans 250mL d'eau distillée sous une agitation mécanique à 700 tours/mn. Une quantité de (1,5éq ou 3éq) de surfmers fluoré ou hydrocarboné dissoute dans 100 mL d'eau distillée est ajoutée au fur et à mesure. Le système est maintenu sous agitation pendant un temps de (3h, 6h, 24h et 48h) sous une température T (TA ou 50°C).

L'argile modifiée est par la suite filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée et cela, afin d'enlever l'excédent de surfmers qui n'a pas pénétré au sein des galeries de l'argile. Un simple test avec du $AgNO_3$ permet de mettre en évidence la présence de sels d'ammoniums résiduels. Le lavage est arrêté si aucun précipité n'est formé lors de l'addition d'$AgNO_3$ au filtrat (eaux de lavage). Le solide obtenu est par la suite séché au lyophilisateur.

II.8. Synthèse des nanocomposites:

a. Polymérisation en masse:

Dans un tube de Schlenk purgé à l'azote sont placés 1 gr de styrène, (1, 5, 10 ou 15%) en poids par rapport au styrène d'organoargile et 1% en poids par rapport au mélange styrène-organoargile d'AIBN. Le mélange est agité par ultrasons pendant 4h afin d'assurer une bonne dispersion de l'argile dans le styrène. La polymérisation est conduite à 60°C pendant 24h puis à 80°C pendant 24h et cela afin d'avoir un nanocomposite uniforme. Le résidu est par la suite solubilisé dans le chloroforme puis précipité dans le méthanol. Le nanocomposite est par la suite séché au lyophilisateur.

b. Polymérisation en solution :

Le procédé est le même que celui décrit précédemment, 2 mL d'acétonitrile fraichement distillé sont additionnés au mélange initial (styrène + organoargiles + AIBN) avant le passage aux ultrasons.

Analyse des nanocomposites par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées à l'aide d'une pompe isocratique AGILENT 1200 séries équipée d'un passeur automatique AGILENT 1200 Series et d'un jeu de colonnes. L'ensemble est équipé d'un détecteur réfractomètrique Waters 2414. Un ordinateur pilote l'ensemble et retraite les résultats au moyen de deux logiciels : Astra V version 5.3.4.14 (pour la partie acquisition et interprétation des résultats) et Agilent Chemstation (pour le pilotage de la pompe).

Les conditions chromatographiques utilisées sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 40. Conditions chromatographiques

Temps d'analyse	30 min
Volume d'injection	10 µL
Jeu de colonne	1 précolonne PLgel 5 µm 2 colonnes PLGel 5 µm MIXED-D (300*7.5 mm)
Phase mobile	Tétrahydrofurane de qualité HPLC
Débit	1.0 mL/min
Température	30°C
Détecteur	Réfractomètre

Préparation des solutions :

Les échantillons ont été mis en solution à une concentration d'environ 1% en masse dans du tétrahydrofurane (THF) avec du toluène comme marqueur de débit. Les solutions ont été agitées pendant 10 minutes environ dans un bac à ultrasons. Après agitation, les solutions ont été filtrées sur filtre Acrodisc 13 mm, PTFE 0.45 µm, puis injectées en chromatographie d'exclusion stérique.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse porte sur la préparation de nouveaux nanocomposites polystyrène-argile en utilisant des argiles modifiées par divers tensioactifs cationiques polymérisables fluorés. Des systèmes de référence ont aussi été envisagés en utilisant des tensioactifs classiques de structure proche de celles des surfmers (surfmers et tensioactifs hydrocarbonés) et ce, afin de mettre en évidence le rôle joué par le groupement polymérisable et l'atome de fluor sur la structure et les propriétés des nanocomposites obtenus.

Les propriétés de surface des tensioactifs ont été étudiées en termes de CMC, tensions de surface et enthalpies de micellisation de Gibbs afin d'évaluer le comportement en solution de ces tensioactifs.

Ces tensioactifs ont été par la suite utilisés pour modifier une montmorillonite sodée *via* un processus d'échange cationique. Les organoargiles ainsi obtenues ont été caractérisées par IR, ATG et DRX. Les données DRX obtenues sont en faveur d'un alignement de la majorité des surfmers fluorés en bicouche alors que les tensioactifs classiques de structures semblables ont tendance à former une couche pseudotrimoléculaire.

La détermination des rapports de réactivité des surfmers par résonnance magnétique nucléaire du proton a permis de prédire le comportement de ces dérivés en copolymérisation radicalaire avec le styrène.

La préparation des nanocomposites polystyrène-argile contenant diverses quantités d'organoargiles variant de 1 à 15% en utilisant la technique de polymérisation radicalaire en masse ou en solution, a montré l'effet positif de l'introduction d'une chaîne fluorée et d'une fonction polymérisable sur la stabilité thermique des nanocomposites. Des morphologies exfoliées ont été obtenues pour la majorité des nanocomposites fluorés préparés. Une relation structure-propriétés de surface et propriétés thermique a été établie sur la base des analyses ATG, DRX et TEM/MEB

Mots clés : nanocomposites à base de polystyrène, argile, surfmers fluorés, DRX, MET.

Abstract

The work presented in this thesis focuses on the preparation of new polystyrene-clay nanocomposites using fluorinated polymerizable cationic surfactants as modifiers. Reference systems have also been proposed using conventional surfactants of similar structure than surfmers. The main objective is to highlight the role of the polymerizable group and the fluorine atoms on the structure and the properties of the obtained nanocomposites.

The surface properties of surfactants were studied in terms of CMC, surface tensions and Gibbs enthalpies of micellization to evaluate the solution behavior of these surfactants.

These surfactants were subsequently used to modify a sodium montmorillonite *via* cation exchange process. The resultant organoclays were characterized by IR, TGA and XRD analysis. XRD data are in favor of an alignment of the majority of fluorinated surfmers to form a bilayer structure while conventional surfactants tend to form a pseudotrimolecular layer.

Determination of surfmer reactivity ratios by NMR was used to predict the behavior of these derivatives in radical copolymerization with styrene.

Preparation of polystyrene-clay nanocomposite containing various amounts of organoclays from 1 to 15 wt% by radical polymerization process in bulk or solution, showed the positive effect of the introduction of fluorinated chain and polymerizable functional group on thermal stability of nanocomposites. Exfoliated morphologies were obtained for the majority of the fluorinated nanocomposite. A structure-surface and thermal properties relationship was established on the basis of TGA, XRD and TEM / SEM analysis.

Keywords: nanocomposites based on polystyrene, clay, surfmers fluorinated, XRD, TEM.